АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXIX

8
ВЫПУСК

АВГУСТ
1955

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

СОРБЦИЯ ГАЗОВ ПОЛИДИСПЕРСНЫМИ ПОГЛОТИТЕЛЯМИ

А. М. Розен и Я. В. Шевелев

Отклонения от ленгмюровских уравнений равновесия и кинетики адсорбции приписываются исключительно неоднородности поверхности. Однако в последнее время соотношения, имеющие место при адсорбции на неоднородной поверхности, наблюдались и при протекании процессов в объеме [1—3].

Полидисперность порошков и пористых контактов не вызывает сомнений [4—6]. Тем не менее, при рассмотрении вопросов абсорбции (растворения) это важное свойство пористых тел до сих пор не учитывалось.

Учет полидисперсности показывает, что различным распределениям зерен вещества по размерам отвечают и различные кинетические закономерности сорбции даже при условии, что скорость сорбции определяется диффузией газа с поверхности в глубину зерен. В частности, при соответствующих спектрах дисперсности могут быть получены кинетические закономерности, обычно приписываемые адсорбции на неоднородной поверхности.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ПОЛИДИСПЕРСНЫМ ПОГЛОТИТЕЛЕМ

Схематизируем полидисперсный поглотитель набором сфер и введем две функции распределения: для объема $\mu(R)$ и для числа частиц $\eta(R)$.

Функция $\mu(R)$ определяется так, что $\mu(R)\,dR$ — доля объема тела, приходящаяся на частицы с радиусами в пределах R, $R+dR$. Функция $\eta(R)$ определяется так, что $\eta(R)\,dR$ есть число зерен в единице объема, имеющих размеры в тех же пределах *.

Функции $\mu(R)$ и $\eta(R)$ связаны между собой соотношением

$$\mu(R) = \eta(R)\cdot {}^4/_3\cdot \pi R^3. \qquad (1)$$

Обе функции должны удовлетворять условиям нормировки. Так

$$\int_0^\infty \mu(R)\,dR = 1. \qquad (2)$$

Количество газа, продиффундировавшего внутрь единицы объема полидисперсного тела, будет

$$\overline{M}(t) = \int_0^\infty \eta(R)\,M(t, R)\,dR, \qquad (3)$$

степень насыщения единицы объема

$$\overline{A}(t) = \int_0^\infty \mu(R)\,A(t, R)\,dR, \qquad (4)$$

* Доля частиц, имеющих радиус в пределах R, $R+dR$, будет

$$\eta(R)\,dR\Big/\int_0^\infty \eta(R)\,dR = \eta\,dR/N,$$

где N — число частиц в единице объема.

PRINTED IN U. S. S. R.

где $M(t, R)$ — количество газа, продиффундировавшего за время t в сфе ру диаметра $2R$; $A(t, R)$ — степень насыщения одной частицы; $A(t, R) = M/M_{\infty} = M(t, R)/{}^4/_3\pi R^3 c_{гр}$; $c_{гр}$ — граничная концентрация газа пр равновесии.

Аналогичные соотношения можно написать и при схематизации поли дисперсного тела набором пластинок или цилиндров. Для конкретны вычислений могут быть использованы приближенные формулы [7].

Для сферы

$$A(t, R) = \begin{cases} \frac{6}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{Dt}}{R} - 3\frac{Dt}{R^2} & (\text{при } t < R^2/9D), \\ 1 - (6/\pi^2)\exp(-\pi^2 Dt/R^2) & (\text{при } t > R^2/9D). \end{cases} \qquad (5$$

Для пластинки

$$A(t, H) = \begin{cases} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{Dt}/H & (\text{при } t < H^2/2\pi^2 D), \\ 1 - (8/\pi^2)\exp(-\pi^2 Dt/H^2) & (\text{при } t > H^2/2\pi^2 D). \end{cases} \qquad (6$$

Несколько менее точны, но зато и более просты формулы: для сфер

$$1 - A(t, R) = \begin{cases} (1 - \sqrt{\pi Dt}/R)^2 & (\text{при } t \leqslant R^2/\pi D), \\ 0 & (\text{при } t \geqslant R^2/\pi D), \end{cases} \qquad (7$$

для пластинки

$$1 - A(t, H) = \begin{cases} 1 - 4\sqrt{Dt/\pi}/H, & (\text{при } t \leqslant \pi H^2/16D), \\ 0. & (\text{при } t \geqslant \pi H^2/16D). \end{cases} \qquad (8$$

Использовав соотношения (7) и (8), получим следующие уравнени кинетических изотерм:

при схематизации сферами

$$\overline{A}(t) = 1 - \int\limits_{\sqrt{\pi Dt}}^{\infty} (1 - \sqrt{\pi Dt}/R)^2 \mu(R)\, dR, \qquad (9$$

при схематизации пластинками

$$\overline{A}(t) = 1 - \int\limits_{\sqrt{Dt/\pi}}^{\infty} (1 - 4\sqrt{Dt/\pi}/H)\, \mu(H)\, dH. \qquad (1$$

Дальнейшая конкретизация изложенных соображений возможна, есл известна функция распределения $\mu(R)$. Мы воспользовались данным [4, 5] о полидисперсности порошков окиси цинка и окиси магния и по казали, что эти данные передаются эмпирической формулой *:

$$\mu_1(R) \sim \frac{1}{R}\exp(-R_0^2/R^2).$$

Максимальный размер зерен, к сожалению, не известен. Поэтом вычисления были проведены для двух случаев: $\mu = 0$ при $S/S_0 =$ (т. е. за пределами использованных данных); $\mu = 0$ при $S/S_0 = 150$, г S — площадь проекции зерна.

Была обработана также функция распределения $\mu_2 = \text{const}$ пр $R_{мин} < R < R_{макс}$, $\mu_2 = 0$ вне интервала $(R_{мин}, R_{макс})$. Как и в предыд щем случае, для иллюстрации влияния ширины спектра были принят два значения $\beta = R_{макс}/R_{мин}$: $\beta = 10$ и $\beta = 100$.

---

* Неудача С. З. Рогинского при попытке передать подобные данные крив Гаусса [6] связана с тем, что для неотрицательных величин следует применя не распределение Гаусса, а функции Пирсона. Однако функции $x^m \exp(-ax)$ (фу ции Пирсона III рода) хуже передают данные [4, 5], чем μ_1.

Для получения качественной оценки влияния полидисперсности на кинетические кривые мы рассмотрели также случай тела, состоявшего из шариков двух размеров, приняв $R_{\text{макс}}/R_{\text{мин}} = 10$, и долю объема, приходящуюся на шары каждого сорта, равной 50%. Подобная схема грубо моделирует пористую структуру графита [8].

В нормированном виде использованные функции распределения имеют вид:

$$1)\ \mu_1 = \begin{cases} \dfrac{\exp[-(R_0/R)^2]}{-E_i(-1/\beta^2)\cdot 2R} & (\text{при } R < R_0\beta), \\ 0 & (\text{при } R > R_0\beta) \end{cases}$$

а) $\beta = 6{,}12$

б) $\beta = 19{,}4$ (11)

$$2)\ \mu_2 = \begin{cases} 0 & (\text{при } R < R_{\text{мин}}) \\ 1/R_{\text{мин}}(\beta - 1) & (\text{при } R_{\text{мин}} < R < \beta R_{\text{мин}}) \\ 0 & (\text{при } R > \beta R_{\text{мин}}) \end{cases}$$

а) $\beta = 10$

б) $\beta = 100$

$$3)\ \mu_3 = 0{,}5\delta(R - R_{\text{мин}}) + 0{,}5\delta(R - 10R_{\text{мин}}).$$

Кинетические зависимости, рассчитанные по уравнению (9) и соответствующие перечисленным функциям распределения, будут

$$\bar{A}_1 = 1 - \left\{[E_i(-1/\beta^2) + E_i(-1/a^2)] + a^2\left[\exp\left(-\frac{1}{\beta^2}\right) - \exp\left(-\frac{1}{a^2}\right)\right] - \right.$$
$$\left. - 2\sqrt{\pi}a\left[erf\left(\frac{1}{a}\right) - erf\left(\frac{1}{\beta}\right)\right]\right\}\frac{1}{-E_i\left(-\frac{1}{\beta^2}\right)} \qquad \left(\text{при } a = \frac{\sqrt{\pi Dt}}{R_0} < \beta\right)$$
$$\bar{A}_1 = 1 \qquad (\text{при } a > \beta),$$

$$\bar{A}_2 = \begin{cases} 2a\ln\beta/(\beta - 1) - a^2/\beta & (\text{при } a = \sqrt{\pi Dt}/R_{\text{мин}} < 1) \\ 2a\ln(\beta/a)/(\beta - 1) + \dfrac{a^2}{(\beta - 1)\beta} - \dfrac{1}{\beta - 1} & (\text{при } 1 < a < \beta) \\ 1 & (\text{при } a > \beta) \end{cases} \qquad (12)$$

$$\bar{A}_3 = \begin{cases} 1 - 0{,}5[(1 - a/10)^2 + (1 - a)^2] & \left(\text{при } a = \dfrac{\sqrt{\pi Dt}}{10R_{\text{мин}}} < \dfrac{1}{10}\right) \\ 1 - 0{,}5(1 - a/10)^2 & (\text{при } 1/10 < a < 1) \\ 1 & (\text{при } a > 1). \end{cases}$$

Сопоставим кривую для случая монодисперсного поглотителя с кинетическими кривыми, рассчитанными по формулам (12) (рис. 1). Средний радиус принят таким, чтобы начальный наклон всех кривых был одинаков, а именно:

$$\bar{R} = 1/\int_0^\infty \frac{\mu(R)}{R}\,dR,$$

$$\bar{R}_1 = R_0\frac{-E_i\left(-\frac{1}{\beta^2}\right)}{\sqrt{\pi}\,erf(1/\beta)}; \quad \bar{R}_2 = R_{\text{мин}}\frac{\beta - 1}{\ln\beta}; \qquad \bar{R}_3 = 1{,}818R_{\text{мин}}. \qquad (13)$$

Как видно из рис. 1, полидисперсность из-за наличия крупных шариков значительно замедляет приближение к равновесию * (по сравнению со случаем монодисперсности «0»). Сопоставление кривых *0*, *1а* и *2а* показывает, что при узком спектре резкие отличия в его форме сравнительно мало сказываются на характере кинетической кривой; существенное отклонение от случая монодисперсности получается лишь для широких спектров распределения (кривые *1б*, *2б*, *3*), при заметной доле зерен большого диаметра.

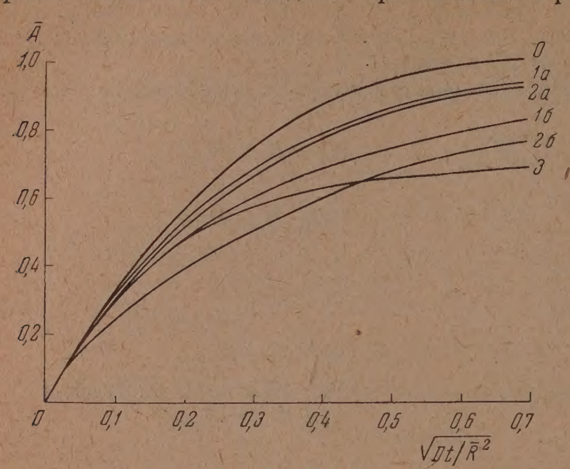


Рис. 1. Кинетика диффузии газа в полидисперсном поглотителе при различных $\mu(R)$ и одинаковой удельной поверхности. Номера кривых соответствуют номерам функций распределения в тексте (формулы (1), кривая *0* — монодисперсный случай

Однако полидисперсность сказывается на наклоне прямых в координатах $A - \ln t$ и при сравнительно узких спектрах. При $A > 0,3$ в условиях монодисперсности (при схематизации сферами) $\partial \bar{A}/\partial \ln t = 0,46$ (для пластинок 0,57), для кривых *1а* и *2а* — 0,38; *1б* — 0,30; *2б* — 0,32; *3* — 0,24. Таким образом, полидисперсность снижает значение $\partial A/\partial \ln t$ и притом тем больше, чем шире спектр. Это обстоятельство можно использовать при интерпретации экспериментальных данных, а при $\partial A/\partial \ln t > 0,46$ можно сделать даже некоторые выводы о форме зерна.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПЕКТРА ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ПО КИНЕТИЧЕСКОЙ КРИВОЙ

Для нахождения спектра полидисперсности необходимо решить интегральное уравнение (4).

Наиболее простое, но весьма грубое приближение можно получить, положив все малые зерна до размера $R_0(t)$ полностью насыщенными, а все бо́льшие зерна — полностью ненасыщенными. Так как $A(R, t)$ представляет собой функцию приведенного радиуса $x = R/\sqrt{Dt}$, то

$$\bar{A} = \int_0^\infty \mu(R)\, A\left(R/\sqrt{Dt}\right) dR = \int_0^\infty \mu\left(x\sqrt{Dt}\right) A(x) \sqrt{Dt}\, dx \tag{14}$$

или в соответствии с принятой схематизацией $A(x)$

$$(A = 1 \text{ при } x < x_0, \; A = 0 \text{ при } x > x_0), \tag{15}$$

$$\bar{A} = \int_0^{x_0} \mu\left(x\sqrt{Dt}\right) \sqrt{Dt}\, dx = \int_0^{x_0\sqrt{Dt}} \mu(R)\, dR,$$

* Этим могут объясняться «квазиравновесия», наблюдавшиеся С. М. Карпачевой и А. М. Розеном при кислородном обмене [1, 2].

откуда

$$d\overline{A}/d\sqrt{Dt} = x_0\mu\left(x_0\sqrt{Dt}\right) \text{ и}$$

$$\mu(R) = \frac{dA}{d\left(x_0\sqrt{Dt}\right)}\Bigg|_{t=\frac{R^2}{x_0^2 D}} = \frac{2}{R}\left(\frac{dA}{d\ln t}\right)_{t=R^2/x_0^2 D}. \quad (16)$$

Величину x_0 нужно выбирать так, чтобы равенство (4) выполнялось возможно лучше, например $x_0 = 6$.

Найдем более точное решение интегрального уравнения, использовав приведенные выше приближенные зависимости степени насыщения от времени.

При схематизации сферами необходимо решить интегральное уравнение (9).

Дифференцируем последовательно по $\sqrt{\pi Dt}$

$$\frac{d\overline{A}}{d\sqrt{\pi Dt}} = \int\limits_{\sqrt{\pi Dt}}^{\infty} \frac{2}{R}\left(1 - \frac{\sqrt{\pi Dt}}{R}\right)\mu(R)\,dR,$$

$$\frac{d^2\overline{A}}{\left(d\sqrt{\pi Dt}\right)^2} = -\int\limits_{\sqrt{\pi Dt}}^{\infty} \frac{2}{R^2}\mu(R)\,dR,$$

$$\frac{d^3\overline{A}}{\left(d\sqrt{\pi Dt}\right)^3} = \frac{2\mu(R)}{R^2}\Bigg|_{R=\sqrt{\pi Dt}},$$

откуда

$$\mu(R) = \frac{R^2}{2}\frac{d^3\overline{A}}{\left(d\sqrt{\pi Dt}\right)^3}\Bigg|_{t=\frac{R^2}{\pi D}} = \frac{2}{R}\left[\frac{d\overline{A}}{d\ln t} - 3\frac{d^2\overline{A}}{(d\ln t)^2} + 2\frac{d^3\overline{A}}{(d\ln t)^3}\right]_{t=\frac{R^2}{\pi D}}. \quad (17)$$

При схематизации полидисперсного тела набором пластинок, положив в «нулевом» приближении решение для одной пластинки в форме (8), решим интегральное уравнение (10)

$$\frac{d\overline{A}}{d\sqrt{16Dt/\pi}} = \int\limits_{\sqrt{16Dt/\pi}}^{\infty} \frac{\mu(H)}{H}\,dH, \quad \frac{d^2\overline{A}}{\left(d\sqrt{16Dt/\pi}\right)^2} = -\frac{\mu(H)}{H}\Bigg|_{H=\sqrt{16Dt/\pi}}$$

и

$$\mu(H) = -H\frac{d^2\overline{A}}{\left(d\sqrt{16Dt/\pi}\right)^2}\Bigg|_{t=\pi H^2/16D}, \quad (18)$$

или

$$\mu(H) = \frac{2}{H}\left[\frac{d\overline{A}}{d\ln t} - 2\frac{d^2\overline{A}}{(d\ln t)^2}\right]\Bigg|_{t=\pi H^2/16D}. \quad (19)$$

Уточнение полученных соотношений основано на применении более точных решений для пластинки или сферы. Пусть такое решение будет $A(y)$, где $y = \sqrt{Dt}/H$ и $A(y) = A_0(y) + \delta A(y)$. $A_0(y)$ — использованное выше приближенное решение. Аналогично для функции распределения

$$\mu(R) = \mu_0(R) + \mu_1(R),$$

где $\mu_0(R)$ — решение (17) или (18), которое можно записать в форме $\mu_0(R) = L[A(t)]$. Нормировка выбрана так, что

$$\int \mu_0 dR = 1, \quad \int \mu_1 dR = 0.$$

Тогда будем иметь:

$$\overline{A} = \int_0^\infty (A_0 + \delta A)(\mu_0 + \mu_1)\, dR.$$

Замечая, что $\int A_0 \mu_0 dR = \overline{A}$, и пренебрегая $\int \delta A \mu_1 dR$, найдем

$$\int_0^\infty A_0 \mu_1 dR = -\int_0^\infty \delta A \mu_0 dR \equiv -\delta\overline{A},$$

откуда

$$\mu_1(R) = -L[\delta\overline{A}] = -L\left[\int_0^\infty \delta A L\ [\overline{A}]\, dR\right].$$

Так что

$$\mu \approx \mu_0 + \mu_1 = L\left[\overline{A}(t) - \int_0^\infty \delta A(R,\ t)\, L[\overline{A}(t)]\, dR\right], \tag{20}$$

т. е. оператор L дает более правильное решение, если его применить не к действительной кинетической кривой, а к исправленной на величину $-\delta\overline{A}$.

Введение поправки для сфер вряд ли целесообразно, так как отклонение от приближенного решения никогда не превышает 5%. При схематизации же пластинками может потребоваться многократное последовательное уточнение, так как отклонение от закона $\sqrt{t}$ при $\sqrt{Dt}\ /\ H > 0{,}3$ значительно.

Можно ввести поправки и более высокого порядка. Определяя δA как разницу между (6) и (8) и проводя вычисления согласно (18) и (20), получаем рекуррентное соотношение для последовательного уточнения спектра полидисперсности:

$$\mu_{n+1}(H) = \mu_n(H) - \pi\alpha \int_0^\infty \mu_n\left(\frac{H}{\alpha}\cdot\frac{1}{x}\right)(x^2 - 1)\, e^{-x^2/2} dx \tag{21}$$

$$\left(n \geqslant 0, \quad \mu = \sum_{n=0}^\infty \mu_n\right).$$

Здесь $\alpha = (2/\pi)^{1/2}$ — приближенный корень уравнения

$$\alpha = 1 - (8/\pi^2)\, e^{-\alpha^2\pi^2/16},$$

причем положено (приближенно) $1 - \pi\alpha e^{-\alpha^2\pi^2/16} \approx 1 - \sqrt{8/\pi e} \approx 0$.

Для выявления степени точности нулевого и первого приближений (μ_0 и $\mu_0 + \mu_1$) мы провели вычисления по (18) и (21) для монодисперсной кинетической кривой (6).

Истинным решением в этом случае является дельта-функция: $\mu(H) = \delta(H - H_0)$. Вместо этого мы получили в «нулевом» приближении:

$$\mu_0(H) = \pi H f_0(H/\alpha H_0)/H_0^2, \; f_0(x) = (x^2 - 1)\exp(-x^2/2)$$

и значительно более сложное выражение для «первого» приближения.

На рис. 2 показаны функции $\mu_0(H)$ и $\mu_0 + \mu_1$. Первое приближение несколько уменьшает ширину спектра, однако он остается еще весьма далеким от дельта-функции. Отсюда следует, что формула (18) и даже первое приближение формулы (21) способны дать близкий к действительности результат лишь в случае широкого, плавно меняющегося спектра.

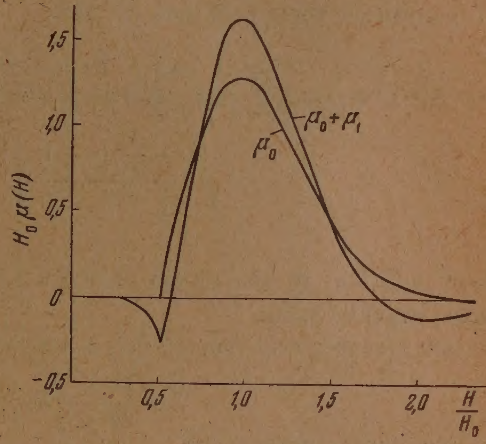


Рис. 2. Нулевое и первое приближение к δ-функции при отыскании спектра дисперсности по уравнениям (18) и (20)

Сопоставим теперь между собой соотношения (16), (17), (18) и выясним, какие функции распределения соответствуют некоторым распространенным сорбционным закономерностям. Заметим, что приближение (16) по форме совпадает с первым членом более точных решений (17) и (18).

В случае распространенной кинетической формулы, характерной для адсорбции на равномерно неоднородной поверхности,

$$\bar{A} \sim \ln t \tag{22}$$

выражения (16), (17) и (18) дают

$$\mu(R) \sim 1/R; \; \eta(R) \sim 1/R^4. \tag{23}$$

Так как (22) не дает насыщения, то $\int \mu(R)\,dR$ расходится. Чтобы можно было получить кинетическую кривую, близкую к (22) в некотором интервале времени и описывающую насыщение при больших t, спектр $\mu(R)$ должен быть на некотором достаточно большом R оборван. В случае

$$A \sim t^m \tag{24}$$

(16), (17) и (18) дают соответственно

$$\mu_{16} \sim mR^{2m-1};$$
$$\mu_{17} \sim m\left(\frac{1}{2} - m\right)(1 - m)\,R^{2m-1}; \tag{25}$$
$$\mu_{18} \sim m\left(\frac{1}{2} - m\right)R^{2m-1}.$$

Функция распределения убывает с ростом радиуса только при $m < 1/2$. При $m > 1/2$ формулы (17) и (18) дают бессмысленное отрицательное решение (и в этом случае ошибка в коэффициенте, допускаемая приближением (16), весьма существенна). Наконец, при $m = 1/2$ получаем $\mu = 0$. Этот результат означает, что если элементарная кривая имеет начальный участок с законом $\sqrt{t}$ (до $t = t_0$), то спектр начинается с минимального радиуса $R_{мин} \geqslant \sqrt{\pi D t_0}$.

Поскольку (24) не дает насыщения, $\mu(R)$, как и (23), не нормируется. Если взять формулу, дающую насыщение

$$\overline{A} = \frac{(t/t_0)^m}{1+(t/t_0)^m}, \tag{26}$$

то получится нормированное решение

$$\mu(R) = \frac{4m}{Rx^{2m}(1+x^{-2m})^4}\left[\left(m+\frac{1}{2}\right)(m+1) - \frac{4\left(m+\frac{1}{2}\right)\left(m-\frac{1}{2}\right)}{x^{2m}} + \right.$$
$$\left.\left. + \frac{\left(m-\frac{1}{2}\right)(m-1)}{x^{4m}}\right]\right|_{x=\frac{R}{\sqrt{\pi D t_0}}}. \tag{27}$$

Если $m > 0{,}5$, то при малых радиусах $\left(R < \sqrt{\frac{2m-1}{6}\pi D t_0}\right)$ оно становится отрицательным.

Аналогично, если вместо (11) взять формулу, дающую насыщение

$$\overline{A} = \frac{1}{\ln t_2/t_1}\ln\frac{1+t/t_1}{1+t/t_2}, \tag{28}$$

то функция распределения

$$\mu(R) = \frac{2/R}{\ln t_2/t_1}\left[\frac{6}{1+t/t_2} - \frac{6}{1+t/t_1} - \frac{9}{(1+t/t_2)^2} + \frac{9}{(1+t/t_1)^2} + \frac{4}{(1+t/t_1)^3} - \right.$$
$$\left.\left. - \frac{4}{(1+t/t_1)^3}\right]\right|_{t=\frac{R^2}{\pi D}} \tag{29}$$

также имеет отрицательные значения при $R < \sqrt{3\pi D t}$, что связано с первоначальным линейным ростом (28). Таким образом, за счет одной диффузии, уравнение (28) может выполняться лишь при времени $t_0 \geqslant t_1$. Положение меняется при учете начальных поверхностных процессов, которые могут дать начальный линейный ход $\overline{A}(t)$.

Формулы (17), (18) позволяют сделать некоторые общие выводы о характере кинетических кривых диффузии в полидисперсном теле. Условие $\mu(H) \geqslant 0$ при $\mu(H) = -\frac{d^2A}{(d\sqrt{t})^2}\cdot\frac{\pi H}{16D}$ показывает, что в координатах $\overline{A} - \sqrt{t}$ перегибы кинетической кривой невозможны (если на экспериментальной кривой есть перегибы, то кинетика не может быть сведена к диффузии в твердом теле). Еще жестче требования к $\overline{A}(t)$, если зерна близки к сферам. Тогда $d^3\overline{A}/(d\sqrt{t})^3 \geqslant 0$, $d^2A/(d\sqrt{t})^2 \to 0$ при $t \to \infty$ и, следовательно, $d^2\overline{A}/(d\sqrt{t})^2$ монотонно убывает с ростом t.

Более точное решение интегрального уравнения (4) можно найти при помощи преобразования Лапласа *, производимого над функцией $1 - \overline{A}(t)$. Использовав известное решение для диффузии в пластинке [9]

$$1 - A(t, H) = \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\exp\{-\pi^2 Dt(2n+1)^2/H^2\}}{(2n+1)^2},$$

* Преобразование Лапласа L над функцией $f(x)$

$$F(t) = \underset{x\to t}{L}[f(x)] = \int_0^{\infty}\exp\{-xt\}f(x)\,dx.$$

...лучим

$$...-\overline{A}(t)=\int_0^\infty [1-A(t,H)]\,\mu(H)\,dH=\frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\int_0^\infty \mu(H)\frac{\exp(-\pi^2 Dt\,(2n+1)^2/H^2)}{(2n-1)^2}\,dH.$$

$$1-\overline{A}(t)=\frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\int_0^\infty \exp(-xt)\,\mu\left[\pi(2n+1)\sqrt{\frac{D}{x}}\right]\frac{\pi\sqrt{D/x}}{2n+1}\cdot\frac{dx}{2x}. \qquad (30)$$

Обозначим первый член полученной суммы через $1-\tilde{A}(t)$. Из (30) ...дно, что $1-\tilde{A}(t)$ получается в результате преобразования Лапласа

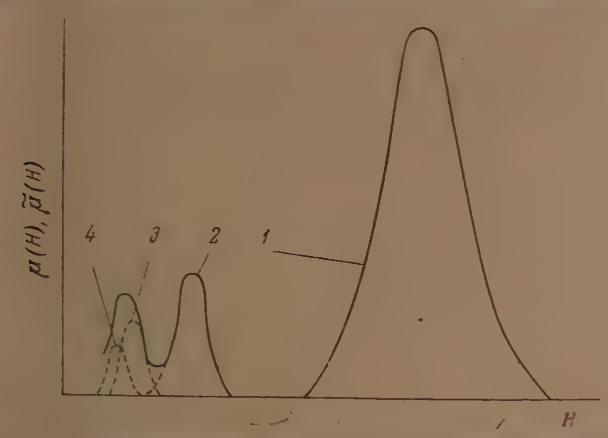


Рис. 3. Случай узкого спектра, когда истинная функция распределения $\mu(H)$ легко выделяется из $\tilde{\mu}(H)$; *1* — $\mu(H)$; *2* — $\mu(3H)/3$; *3* — $\mu(5H)/5$; *4* — $\mu(7H)/7$

...д функцией $(8/\pi^2)\,\mu(\pi\sqrt{Dx})\,\dfrac{\pi\sqrt{Dx}}{2x}$, т. е.

$$1-\tilde{A}(t)=(8/\pi^2)\underset{x\to t}{L}\,[\mu(\pi\sqrt{D/x})\,\pi\sqrt{D/x}/2x].$$

...оэтому

$$\mu(H)=\frac{\pi^2}{8}\cdot\frac{2\pi^2 D}{H^3}\underset{t\to\pi^2 D/H^2}{L^{-1}}[1-\tilde{A}(t)]. \qquad (31)$$

...е $\underset{t\to x}{L^{-1}}$ — обратное преобразование Лапласа. (Таблицы обратных преоб...зований Лапласа над многими функциями см. [10].)

Приближенное значение $\mu(H)$ можно получить, заменив в (31) ...(t) на $\overline{A}(t)$:

$$\tilde{\mu}(H)=\frac{\pi^2}{8}\cdot\frac{2\pi^2 D}{H^3}\underset{t\to\pi^2 D/H^2}{L^{-1}}[1-\overline{A}(t)]. \qquad (32)$$

Можно показать, что истинный спектр $\mu(H)$ составляет «главную ...сть» $\tilde{\mu}(H)$, которую легко выделить, если спектр достаточно узкий — ...ли $\mu(H)$ отлично от нуля в интервале $H_{\text{мин}}<H<H_{\text{макс}}$, где ...$_{\text{макс}}/H_{\text{мин}}\leqslant 3$.

Действительно, найдем связь $\tilde{\mu}(H)$ и $\mu(H)$, используя (30) и (32). ...олучим

$$\tilde{\mu}(H)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\mu[(2n+1)H]}{2n+1}=\mu(H)+\frac{\mu(3H)}{3}+\cdots \qquad (33)$$

Если выполнено условие $H_{\text{макс}} / H_{\text{мин}} \leqslant 3$, то $\breve{\mu}$ разбивается на ряд изолированных кривых; последняя (на рис. 3, *1*) и является искомой μ. Если же ширина спектра больше 3, то $\breve{\mu}$ правильно передает μ лишь при больших значениях H. Заметим, что о степени точности при использовании $\breve{\mu}$ вместо μ можно судить по отклонению $\int \breve{\mu} dH$ от $\int \mu dH = 1$

$$\int_0^\infty \breve{\mu}(H)\, dH = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{(2n+1)^2} = \frac{\pi^2}{8} = 1{,}234.$$

Однако и в случае широких, но конечных спектров μ может быть выделено из $\breve{\mu}$. Для этого необходимо проделать следующее построение:

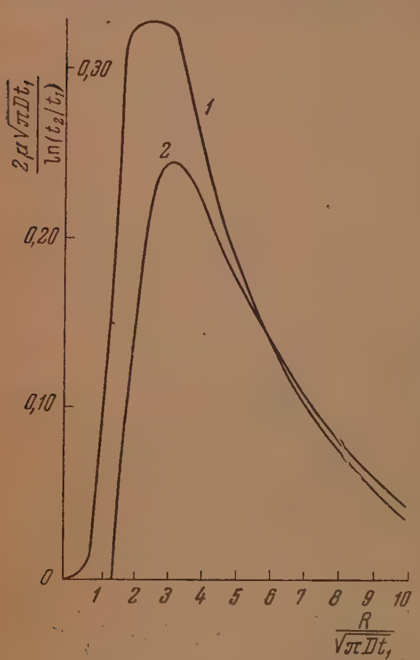


Рис. 4. Спектр полидисперсности, соответствующий логарифмической кинетической кривой с насыщением: *1* — решение при помощи преобразования Лапласа (34), *2* — решение дифференцированием по $\sqrt{t}$ (17)

1) выбрать $\mu_0(H)$ так, что $\mu_0 = \breve{\mu}$ при $H > H_{\text{макс}}/3$, $\mu_0 = 0$ при $H < H_{\text{макс}}/3$; 2) вычислить $\breve{\mu}_0(H) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mu_0[(2n+1)H]}{2n+1}$; 3) вычесть $\breve{\mu}_0$ из $\breve{\mu}$ и построить $\mu_1 = \breve{\mu} - \breve{\mu}_0$ при $R > R_{\text{макс}}/9$, $\mu_1 = 0$ при $R < R_{\text{макс}}/9$; 4) вычислить $\breve{\mu}_1(H) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mu_1[(2n+1)H]}{2n+1}$; 5) вычесть $\breve{\mu}_0 + \breve{\mu}_1$ из $\breve{\mu}$ и найти $\mu_2 = \breve{\mu} - \breve{\mu}_0 - \breve{\mu}_1$ при $H > H_{\text{макс}}/27$, $\mu_2 = 0$ при $H < H_{\text{макс}}/27$ и т. д. Тогда $\mu(H) = \sum_{n=0}^{\infty} \mu_n(H)$.

Аналогичные вычисления можно провести и в случае сферической схематизации, используя решение для сферы

$$A(t, R) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\pi^2 D t n^2 / R^2) \cdot \frac{1}{n^2}.$$

В соответствии с этим приближенную функцию распределения можно вычислить по формуле

$$\breve{\mu}(R) = \frac{6}{\pi^2} \cdot \frac{2\pi^2 D}{R^3} \cdot \underset{t \to \pi^2 D/R^2}{L^{-1}} [1 - \overline{A}(t)], \tag{34}$$

причем

$$\breve{\mu}(R) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu(nR)}{n}; \quad \int_0^\infty \breve{\mu}(R)\, dR = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6} = 1{,}645. \tag{35}$$

Предельная ширина спектра, при которой $\mu(R)$ легко выделяется из $\breve{\mu}(R)$, составляет в данном случае $R_{\text{макс}} / R_{\text{мин}} = 2$. При более широких спектрах определение $\mu(R)$ производится так же, как и для пластинок, с заменой соотношения (33) на (35) и множителей 3^n на 2^n.

Для сравнения решений (32) и (34) с полученными ранее формулами (17) и (18) мы вычислили с помощью (34) приближенный спектр дисперсности $\mu(R)$ для логарифмической кинетической кривой (28):

$$\tilde{\mu}(R) = \frac{\pi^2/_3}{\ln t_2 / t_1} \left[\exp(-\pi^2 D t_1/R^2) - \exp(-\pi^2 D t_2/R^2)\right] \frac{1}{R}. \qquad (36)$$

Отношение t_2/t_1 характеризует ширину спектра. Первая экспонента дает максимум $\mu(R)$ при $R_1 = \pi\sqrt{Dt_1}$, вторая практически обрывает спектр при $R_2 = \pi\sqrt{Dt_2}$. Таким образом $t_2/t_1 = (R_2/R_1)^2 = \beta^2$. Соответственно наклон кинетической кривой (22) в полулогарифмических координатах $\partial A/\partial \ln t \sim (\beta^2 - 1)/\beta^2 \ln \beta t_1 \sim 1/\ln \beta$ падает при увеличении ширины спектра.

Как видно из рис. 4, где нанесены $\mu(R)$ согласно (36) и (29), оба решения дают спектр одинакового характера и сближаются при больших R. Отметим также, что спектр (36) близок к эмпирическому (11.1)*.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФОРМУ КИНЕТИЧЕСКОЙ КРИВОЙ

Поскольку фактически $\bar{A} = \bar{A}(Dt)$, то изменение температуры эквивалентно изменению времени в $D(T_2)/D(T_1)$ раз и может изменить масштаб, но не форму кривой. Так при $\bar{A} = c \ln t$ прямые в координатах $\bar{A}, \ln t$ должны остаться параллельными и сдвинуться на величину $c \ln D_2/D_1 = \text{const} \cdot \Delta T/T_1 T_2$. При $\bar{A} \sim t^m$ прямые в координатах $\ln \bar{A}$, $\ln t$ должны остаться параллельными и сдвинуться на величину $m \ln D_2/D_1 = mE\Delta T/T_1 T_2 R$. Это обстоятельство (так же, как и условие $m \leqslant {}^1/_2$) может иногда служить для выбора между «поверхностным» и «объемным» механизмами сорбции.

СОЧЕТАНИЕ АДСОРБЦИИ С РАСТВОРЕНИЕМ

Полидисперность контактов приводит к разнообразным кинетическим закономерностям. Однако соотношения, весьма близкие к характерным для неоднородной поверхности, могут быть получены вследствие сочетания адсорбции с растворением и в случае монодисперсности. В первую очередь следует отметить, что даже точная кинетическая кривая для диффузии в сфере в сравнительно значительном интервале времени близка к логарифмической (рис. 2 и 5); аналогично кривые растворимости типа $\sqrt{P}, \sqrt{P}/(b + \sqrt{P})$, $P/(b + P)$ также близки к $\ln P$ при изменении P на порядок. Сочетание же адсорбции (на однородной поверхности) и растворения может дать кривые типа $\ln P$, P^m, $\ln t$, t^m на интервале в несколько порядков (если положить растворимость $\sim \sqrt{P}$ или $\sim P$, а адсорбцию $\sim \sqrt{P}/(b + \sqrt{P})$ или $P/(b + P)$ (рис. 5)**).

НАЧАЛЬНЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПРОЦЕССЫ

До сих пор мы рассматривали случай, когда диффузия в полидисперсном теле является единственным медленным процессом, определяющим скорость сорбции. В действительности же, наряду с диффузией

---

* Возможно, что это связано с близостью (36) к вероятностному распределению удельной поверхности $F \sim 1/R$.

** Кроме того, подобные соотношения могут быть получены и при ступенчатой неоднородности поверхности (рис. 5).

протекают поверхностные процессы (адсорбция, внедрение), которые, во всяком случае вначале, определяют скорость сорбции. Поэтому рассмотрим задачу о диффузии в полидисперном твердом теле с учетом начальных поверхностных процессов. Разберем также более общий вопрос о кинетических стадиях сорбции.

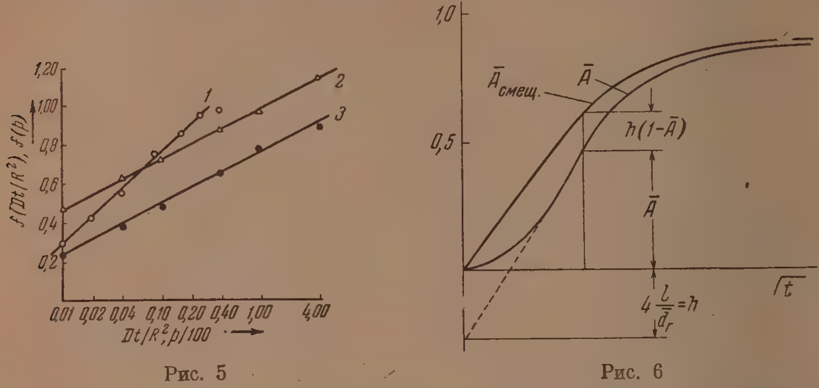


Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Соотношения, характерные для адсорбции на равномерно неоднородной поверхности, полученные за счет других процессов: 1 — диффузия газа в сфере; 2 — сочетание адсорбции и растворения, $f(P) = 0{,}015 \sqrt{P} + 0{,}9 \sqrt{P}/(1+\sqrt{P})$; 3 — адсорбция на ступенчато-неоднородной поверхности, $f(P) = 0{,}2\ [1/(1+t/2) + 2{,}57 \times 10^{-2} t/(1+9{,}5 \cdot 10^{-3} t)]$; $t = 2{,}5\ P$

Рис. 6. К нахождению спектра дисперсности в случае, когда начало кинетической кривой обусловлено поверхностными процессами

Рассмотрим задачу о диффузии в полидисперсном теле с учетом начальных поверхностных процессов, а именно при наличии линейного участка $\bar{A} \sim t$ при малом времени адсорбции ($\bar{A} \sim Dt/l$, где $l = D/K$; K — коэффициент массопередачи). Можно показать, что для тела любой формы, но с размерами, много большими, чем l, степень насыщения будет

$$A(R, l, t) = A_0(R + l, t) - \frac{4l}{d_{\text{г}}}(1 - A_0 - \exp(-Dt/l^2)\, erfc \sqrt{Dt}/l).$$

Здесь $A_0(R + l, t)$ — степень насыщения для тела с экстраполированной границей (т. е. имеющего размеры, увеличенные на l по нормали к поверхности), но без учета начальных процессов (при $c_{\text{гр}} = c_{\text{равн}} = \text{const}$), $d_{\text{г}}$ — «гидравлический диаметр»: $d_{\text{г}} = 4v/S$. Рассмотрим теперь полидисперсное тело с минимальным размером зерен $R_{\text{мин}} \gg l$. Тогда, в случае сферической схематизации, замечая, что для сферы $4/d_{\text{г}} = 3/R$, найдем:

$$\bar{A}(t) = \int\limits_{R_{\text{мин}}}^{\infty} \mu(R) \cdot A\left(\frac{R+l}{\sqrt{Dt}}\right) dR - \int\limits_{R_{\text{мин}}}^{\infty} \mu(R)\, \frac{3l}{R+l}\left[1 - A\left(\frac{R+l}{\sqrt{Dt}}\right) - \right.$$

$$\left. - \exp(Dt/l^2)\, erfc \frac{\sqrt{Dt}}{l}\right] dR,$$

где попрежнему $\bar{A}(t)$ — степень насыщения единицы объема:

$$\bar{A}(t) = \int\limits_{R_{\text{мин}}}^{R_{\text{макс}}} A(t, R)\, \mu(R)\, dR; \quad \mu(R)$$

— функция распределения [$\mu(R)=0$ при $R<R_{\text{мин}}\gg l$]. С относительной точностью до $l/R_{\text{ср}}$ можно написать:

$$\overline{A}(t)=\int_0^{\infty}\mu(R)A\left(\frac{R}{\sqrt{Dt}}\right)dR-\varphi\left(\frac{l}{\sqrt{Dt}}\right)\frac{4l}{\overline{d}_{\text{г}}}(1-\overline{A}), \qquad (37)$$

где $\varphi(x)=1-\exp(1/x^2)\,erfc(1/x)$,

$$\overline{d}_{\text{г}}=\frac{4v_{\text{полн}}}{S_{\text{полн}}}=\frac{4}{\int_0^{\infty}\frac{3}{R}\mu(R)\,dR}.$$

Рассмотрим начало кинетической кривой (37). При $t\ll l^2/D$ соотношение (37) дает

$$\overline{A}\approx 4Dt/l\overline{d}_{\text{г}}. \qquad (38)$$

При $l^2/D\ll t\ll R^2_{\text{мин}}/D$

$$\overline{A}=(2/\sqrt{\pi})(4\sqrt{Dt}/\overline{d}_{\text{г}})-4l/\overline{d}_{\text{г}}. \qquad (39)$$

Соответственно кинетическая кривая начинается линейным участком, за которым следует корневой (рис. 6, где такая кривая изображена в координатах $\overline{A}$, $\sqrt{t}$). Если экспериментальная кривая носит подобный характер, то можно решить обратную задачу и найти функцию распределения $\mu(R)$ следующим образом. Значение $\overline{A}(t)$ откладывается против $\sqrt{t}$; обнаружив на построенной кривой линейный участок, следует продолжить его вниз, найти отрезок $h=4l/d_{\text{г}}$ и прибавить к экстраполированной кривой величину $(1-\overline{A})h$. Тогда с прежней степенью точности можно положить

$$\int_0^{\infty}\mu(R)A(R/\sqrt{Dt})\,dR=A_{\text{смещ.}},$$

где $A_{\text{смещ.}}$ находится по «смещенной» кинетической кривой, из которой устранен начальный линейный (параболический в координатах $\overline{A}$, $\sqrt{t}$) участок; далее применяются соотношения (17—18) или (32—34).

КИНЕТИЧЕСКИЕ СТАДИИ СОРБЦИИ

Поглощение газа твердым телом связано с идущими одновременно процессами адсорбции, внедрения (перехода из адсорбированного состояния в растворенное) и диффузии (собственно растворения). Адсорбция и внедрение сказываются на диффузии, влияя на концентрацию газа на поверхности $c_0(t)=c(0,t)$. Однако одновременный учет обоих поверхностных процессов сложен. Мы рассмотрим случай, когда влияет только один из них и можно написать граничное условие в виде [7]*

$$-D(\partial c/\partial x)_{x=0}=K(c_{\text{равн}}-c_0), \qquad (40)$$

где $c_{\text{равн}}$ — заданная функция времени, K — константа скорости поверхностных процессов (коэффициент массопередачи).

Решим уравнение диффузии $\partial c/\partial t=D\Delta c$ с учетом граничного условия

* Условия применимости соотношения (40) рассмотрены в приложении.

(40), применив операторный метод, для случая пластинки. Тогда полное количество растворившегося за время t газа будет (в операторной форме)

$$M^* = \frac{c^*_{\text{равн}} H}{\sqrt{SH^2/4D}\,\text{cth}\sqrt{SH^2/4D} + SH/2K}, \tag{41}$$

где звездочкой отмечены функции в лапласовой трансформации; величина $1/S$ имеет размерность времени *.

Выражение (41) содержит параметры: $SH^2/4D = S\tau_д$ и $SH/2K = S\tau_н$. Величина $\tau_н = H/2K$ характеризует время насыщения тела в том случае, когда время контролируется поверхностными процессами и не тормозится диффузией (т. е. когда концентрация во всех точках внутри тела одинакова). Величина $\tau_д = H^2/4D$ характеризует время диффузионного выравнивания концентраций внутри тела. Целесообразно ввести также критерий $\beta = \tau_н/\tau_д$ и $\tau_п = \tau_н^2/\tau_д = D/K^2 = \beta\tau_н$. Последний, как будет показано ниже, дает время установления равновесной граничной концентрации для тела достаточно больших размеров, в котором поверхностные процессы успевают закончиться раньше диффузионных.

В зависимости от соотношения между характерными временами $\tau_д = H^2/4D$ и $\tau_н = H/2K$ кинетика процесса имеет различный характер.

Рассмотрим два случая: 1) $\beta \gg 1$, время диффузии $\tau_д$ меньше времени насыщения через поверхность $\tau_н$; $\tau_п \gg \tau_н \gg \tau_д$ и 2) $\beta \ll 1$, $\tau_д \gg \tau_н$, так, что $\tau_п \ll \tau_н \ll \tau_д$.

В первом случае в операторной формуле [полученной из (41) подстановкой $x = \sqrt{S\tau_д}$]

$$M^* = \frac{c^*_{\text{равн}} \cdot H}{x/\text{th}\,x + x^2 \cdot \tau_н/\tau_д}$$

можно заменить $x/\text{th}\,x$ единицей, так как при малых x, $x/\text{th}\,x \approx 1$, а при больших x $x^2\tau_н/\tau_д \gg x/\text{th}\,x > 1$. Таким образом, если $\tau_д \ll \tau_н$, то

$$M^* = \frac{c^*_{\text{равн}} \cdot H}{1 + S\tau_н}, \tag{42}$$

т. е. M следует за $M_{\text{равн}} = Hc_{\text{равн}}$ с опозданием на время $\tau_н$; если $c_{\text{равн}}$ меняется скачком от 0 до $c_р$, то $M = M_{\text{равн}}(1 - e^{-t/\tau_н})$; кинетика от начала и до конца лимитируется поверхностными процессами.

Во втором случае кинетическая кривая имеет три характерных участка:

а) Начальный линейный участок (лимитируют поверхностные процессы), $t < \tau_п$. Концентрация на поверхности приближается к равновесной, сначала (при $t \ll \tau_п$) по линейному закону. Действительно, считая $x = \sqrt{S\tau_д}$ большим, так как $\tau_д/t$ велико, полагаем $\text{th}\,x = 1$. Тогда $M^* = Hc^*_{\text{равн.}}/(S\tau_п + \sqrt{S\tau_д})$. Если $c_{\text{равн.}}$ меняется скачком, имеем $c^*_{\text{равн.}} = c_{\text{равн.}}/S$ и

$$\frac{M}{Hc_{\text{равн.}}} = \frac{\tau_п}{\tau_н}\left(\exp(t/\tau_п)\,erfc\sqrt{\frac{t}{\tau_п}} - 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{t}{\tau_п}}\right), \tag{43}$$

отсюда, при $t \ll \tau_п$

$$M/Hc_{\text{равн}} = t/\tau_н. \tag{44}$$

---

* При оценке роли какого-нибудь члена в операторной формуле можно заменять $1/S$ временем, прошедшим с момента внезапного нарушения равновесия, а при плавном изменении возмущающего фактора заменять S логарифмической производной.

б) Пропорциональность корню из времени (лимитирует диффузия), $t > \tau_п$, но $t \ll \tau_д$. Из (43) при $t \gg \tau_п$ получим:

$$M/Hc_{равн.} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{t}{\tau_д} - \frac{\tau_н}{\tau_д}} = A_0 - \beta. \tag{45}$$

Таким образом, поверхностные процессы сказались на величине M. По сравнению с пропорциональностью корню из времени имеется недонасыщение на величину $\beta = \tau_н/\tau_д = 2D/KH = 2l/H$, где $l = D/K$ — расстояние до экстраполированной границы тела, т. е. расстояние до такой границы вне тела, на которой вместо уравнения (32) можно написать граничное условие для «чистой» диффузии $c_0 = c_{равн}$. Величину l можно назвать эквивалентной толщиной поверхностного слоя (в том смысле, что диффузия через слой такой толщины задерживает процесс сорбции так же, как и реальные поверхностные процессы).

в) Концевая экспонента, $t > \tau_д$. Линейность относительно $\sqrt{t}$ сменяется экспоненциальным приближением к равновесию. Однако в отличие от случая $\tau_д \ll \tau_н$, когда приближение к равновесию происходило за время порядка $\tau_п$, в данном случае показатель экспоненты будет равен $(t/\tau_д)\cdot\pi^2/4$. Действительно, пренебрегая величиной $x^2 \cdot \tau_н/\tau_д \sim \tau_п/t \ll 1$ по сравнению с $x/\text{th}\, x \approx 1$, получим $M^*/Hc^*_{равн.} = \text{th}\, x/x$, что при большом времени, прошедшем с момента скачкообразного изменения $c_{равн.}$, дает

$$M/Hc_{равн.} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\exp(-\pi^2 t/4\tau_д). \tag{46}$$

Таким образом, в случае $\tau_д > \tau_н$ происходит смена кинетических режимов. Вначале лимитируют поверхностные процессы, а затем — диффузия. Смена режимов происходит при $t \sim \tau_п = D/K^2$.

Сказанное проще всего интерпретировать при помощи введенного выше понятия эквивалентной толщины поверхностного слоя. Если толщина этого слоя $l \gg \frac{H}{2}$ $(\tau_н \gg \tau_д,\ \beta \gg 1)$, то лимитируют поверхностные процессы; если слой мал по сравнению с толщиной пластинки $(\beta \ll 1,\ l \ll H/2)$, то лимитирует диффузия, за исключением начала сорбции, когда реальный диффузионный слой $h \sim \sqrt{Dt}$ еще мал (а скорость диффузии велика). Таким образом, критерий β характеризует соотношение между толщиной слоя l и размером зерна H. Смена режимов происходит при $h = l, \beta \approx 1$, т. е. при $t = l^2/D = D/K^2 = \tau_п = \beta\tau_н$.

Поскольку $D/K^2 \sim \exp[-(E_д - 2E_п)/RT]$ (где $E_д$ и $E_п$ — энергии активации диффузии и поверхностных процессов), то лишь в случае $E_д = 2E_п$ соотношение между кинетическими стадиями не будет меняться с температурой. Если $E_д < 2E_п$, то с повышением температуры длительность начального «поверхностного» режима $\tau_п$ будет сокращаться. Это имеет место при окислении CO на MnO_2 [11], что видно из рис. 7 (поскольку на рис. 7 прямые $q = a\sqrt{t}$ отсекают на оси ординат примерно одинаковый участок, то $l = D/K$ не меняется с температурой, энергия активации диффузии и поверхностных процессов примерно одинакова, составляя около 8500 кал/моль; конечно $E_д < 2E_п$). Аналогичная картина наблюдается и при обмене MnO_2 с кислородом [12]—в этом случае связанный с диффузией корневой закон заметен только на изотерме 550° С, при более низких температурах лимитируют поверхностные процессы.

При наличии спектра $\mu(H)$ величина $2l/H$, определяющая режим, будет для различных частиц разной. Чисто «поверхностный» режим воз-

можен только, если $2l > H_{\text{макс}}$. Поэтому, если среднему размеру частиц $\overline{H}$ соответствует «поверхностный» режим ($2l > \overline{H}$), но спектр достаточно широк ($H_{\text{макс}} > 2l$), то конец процесса будет лимитироваться диффузией в крупных зернах; наличие промежуточного «корневого» участка в этом случае не обязательно, так что внешний вид кинетической кривой может не иметь ничего характерного для диффузии; роль последней может быть выявлена только при помощи специальных опытов (например, с использованием «отдыхов»).

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Применимость уравнения $q \sim \ln(t_0 + t)$ при окислении CO на MnO_2, лимитируемом диффузией в массе окисла, связана с отмеченным выше сходством логарифмической кривой и точного диффузионного решения для сферы; сходство усиливается благодаря наличию начального линейного участка (параболического в координатах $q, \sqrt{t}$), на существование которого указывает тот факт, что прямые $q = K\sqrt{t}$ (рис. 7) не проходят через начало координат. Из рис. 7 видно также, что отклонение от линейности относительно $\sqrt{t}$ незначительно; следовательно, полидисперсность контакта не могла еще существенно сказаться на кинетике *. Вследствие того что пропорциональность $\sqrt{t}$ справедлива вплоть до насыщения порядка 80% ($q_{\text{макс}} = 14$—16 см²) и $\partial A / \partial \ln t \approx 0{,}55$, можно заключить, что зерна препарата имеют характер пластинок или волокон.

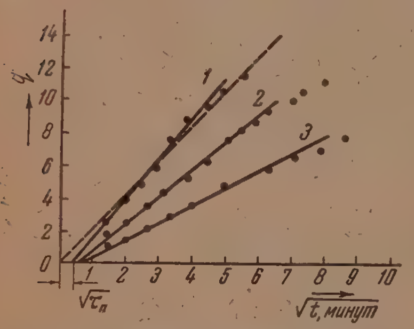


Рис. 7. Кинетика окисления CO на MnO_2 по [11]; 1 — при 0°C; 2 — при 15°C; 3 — при 30°C; q — величина, пропорциональная количеству прореагировавшего CO. Точками нанесены экспериментальные данные. Сплошные прямые проведены нами, пунктирные — по [11]

Примерно так же обстоит дело и при кислородном обмене с MnO_2 [1]; в случае [12], если судить по форме изотерм, обмен с газообразным кислородом при $T \leqslant 250°$ C лимитировался поверхностными процессами. Увеличение скорости кислородного обмена MnO_2 при замене кислорода водяным паром свидетельствует об увеличении коэффициента диффузии кислорода вследствие изменения структуры MnO_2 в присутствии воды.

Сравнительно мало сказывается полидисперсность контакта и в опытах Уорда [13]. Это связано как со сравнительной узостью спектра (размер частиц колебался в пределах от 6 до 20 μ при среднем размере 12 μ), так и с недостаточной продолжительностью опытов.

Примером существенного влияния полидисперсности являются квазиравновесия при кислородном обмене, лимитируемом диффузией в массе окисла [2]. Резкое ускорение обмена при последующем повышении температуры объясняется резким увеличением коэффициента диффузии, эквивалентным уменьшению масштаба времени в $D(T_2) / D(T_1)$ раз. Расхождение в результатах, полученных различными исследователями при изучении кислородного обмена газов с окислами [7, 1, 14], может быть

* Полагая, что в опытах Б. П. Брунса полное количество свободно диффундирующего кислорода составляло 15 см³, а поверхность контакта 100 м²/см³, по наклону кривых можно найти [7], что коэффициент диффузии кислорода в MnO_2 при 0° C составляет $10^{-17} \div 10^{-18}$ см²/сек.

связано с различием в удельной поверхности препаратов *. Так, MnO_2 при различных способах приготовления и обработки может иметь поверхность, различающуюся в ~ 100 раз (от 175 до 1 м²/г). Поскольку $\tau_д \sim 1/F^2$, то для препаратов с малой поверхностью при небольшой длительности опытов обмен вообще не может быть обнаружен (хотя $\beta \ll 1$ и режим должен быть диффузионным). При достаточных поверхности и температуре, когда $\tau_д \sim t_{опытн}$, должен обнаруживаться обмен, контролируемый диффузией в массе окисла (за исключением начального участка, длительность которого $\tau_п$ при $E_д < 2E_п$ будет сокращаться по мере роста температуры). Наконец, при очень высокой дисперсности $\beta \sim F \gg 1$, и обмен контролируется поверхностными процессами. Таким образом, меняя поверхность препарата, можно менять лимитирующую стадию сорбции (так как меняется $\beta \sim DF/K$).

Разумеется, возможен случай, когда логарифмический закон обмена связан с неоднородностью поверхности, как это предполагали С. М. Карпачева и А. М. Розен [12], но для этого требуется, чтобы кинетика лимитировалась адсорбцией ($\beta \ll 1$).

Наконец, если почему-либо затруднено внедрение, то возможен случай, когда после насыщения поверхностного слоя поглотителя обмен практически прекращается.

ВЫВОДЫ

Учет полидисперсности реальных пористых тел приводит к разнообразным (зависящим от распределения кристаллов по размерам) кинетическим закономерностям растворения газов в твердых телах, даже если диффузия является единственным медленным процессом, определяющим скорость сорбции. Однако при узких спектрах полидисперсности резкие отличия в их форме сравнительно мало сказываются на характере кинетической кривой. Существенные отклонения от случая, отвечающего монодисперсности поглотителя, получаются лишь при широких спектрах распределения по дисперсности, при заметной доле зерен большого диаметра (для насыщения которых требуется значительное время). Более чувствительна к полидисперсности величина $\partial A / \partial \ln t$, которая заметно отклоняется от случая монодисперсности ($\partial A / \partial \ln t > 0{,}46$), уже для сравнительно узких спектров (и уменьшается с ростом ширины спектра β).

При соответствующих функциях распределения $\mu(R)$ могут быть получены закономерности растворения, характерные для адсорбции на неоднородной поверхности $\bar{A} \sim \ln t$, $\bar{A} \sim t^m$ (если не учитывать поверхностных процессов, то последняя зависимость возможна за счет растворения лишь при $m < {}^1/_2$).

Указан приближенный способ нахождения функции распределения $\mu(R)$ по заданной кинетической кривой, обусловленной диффузией в полидисперсном поглотителе.

Сочетание адсорбции на однородной поверхности с растворением (как при равновесии, так и при кинетике) также может дать зависимости, характерные для адсорбции на неоднородной поверхности.

При интерпретации экспериментальных данных по сорбционной кинетике и равновесиям надежные результаты могут быть получены с помощью специальных опытов, позволяющих установить действительную роль поверхностных и объемных процессов («отдых», дробление, фракционирование и т. п.).

Рассмотрена задача о диффузии в полидисперсном твердом теле с учетом начальных поверхностных процессов.

---

* Слишком низкие значения коэффициента диффузии кислорода в окислах, вычисленные в [7], связаны, видимо, с неправильной оценкой поверхности препаратов.

Рассмотрены кинетические режимы сорбции и условия, при которых «поверхностный» режим сменяется диффузионным.

Интерпретированы некоторые экспериментальные данные по сорбции и кислородному обмену.

ПРИЛОЖЕНИЕ

О ГРАНИЧНОМ УСЛОВИИ ДЛЯ ДИФФУЗИИ ПРИ УЧЕТЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ

Если процессы транспорта в газовой фазе (внешняя и капиллярная диффузия) не лимитируют суммарной скорости процесса, то парциальное давление адсорбируемого газа у поглощающей поверхности можно считать известной функцией времени. С изменением этого давления нарушается динамическое равновесие между адсорбированной и газовой фазами, и начинает меняться величина адсорбции Г. Это, в свою очередь, нарушает динамическое равновесие адсорбционной и растворенной фаз, что приводит к изменению граничной концентрации газа c_0. Изменение c_0 вызывает диффузионные токи, выравнивающие концентрацию внутри тела. Если изменение давления у границы тела невелико, перечисленные процессы должны описываться следующей системой уравнений:

$$\partial c(x,\ t)/\partial t = D\partial^2 c(x,\ t)/\partial x^2; \quad -D\partial c(x,\ t)/\partial x\,|_{x=0} = q_1; \quad d\Gamma/dt = q_2 - q_1;$$

$$q_1 = -K_1[c_0 - c_{\text{равн}}(\Gamma)] \simeq -K_1(c_0 - \bar{c}) + dc_{\text{равн}}(\bar{\Gamma})/d\Gamma \cdot K_1(\Gamma - \bar{\Gamma});$$

$$q_2 = -K_2[\Gamma - \Gamma_{\text{равн}}(P)] = -K_2(\Gamma - \bar{\Gamma}) + d\Gamma_{\text{равн}}(\bar{P})/dP \cdot K_2(P - \bar{P}),$$

где q_1 — поток вещества с поверхности в глубь тела; q_2 — суммарный поток из газовой фазы на поверхность; $\bar{c}$, $\bar{\Gamma}$, $\bar{P}$ — равновесные друг другу значения c, Г, P (если начальные значения c, Г, $P = 0$, то можно положить $\bar{c}$, $\bar{\Gamma}$, $\bar{P}=0$); P—давление газа; c — концентрация газа в твердом теле. Величины K_1, K_2, $K_3 = K_1 dc_{\text{равн}}(\bar{\Gamma})/d\Gamma$, $K_4 = K_2 d\Gamma_{\text{равн}}(\bar{P})/dP$ — константы скорости поверхностных процессов: K_1 — выделения из растворенного состояния на поверхность, K_2 — десорбции, K_3 — внедрения из адсорбированного слоя внутрь тела, K_4 — адсорбции.

Преобразование Лапласа позволяет связать граничную концентрацию (в бесконечном полупространстве) с давлением следующей формулой (если начальные значения c и P равны нулю):

$$c_0^* = P^* K_3 K_4 / [(K_2 + K_3 + S)\sqrt{SD} + (K_2 + S)K_1].$$

Так как $c_{0,\ \text{равн}} = PK_4K_3/K_2K_1$, то

$$c_0^* = c^*_{0,\ \text{равн}} / [(1 + S/K_2)(1 + \sqrt{SD}/K_1) + K_3\sqrt{SD}/K_2K_1]. \quad \text{(I)}$$

Если же мы имели бы вместо написанной системы уравнений простое условие (32), то вместо (I) мы получили бы

$$c_0^* = c^*_{0,\ \text{равн}} / (1 + \sqrt{SD}/K). \quad \text{(II)}$$

Сравнив (II) и (I), получим условия применимости уравнения (32). Действительно, (II) можно получить из (I), если положить

$$\text{а)}\ S/K_2 = 0 \quad \text{и} \quad \frac{K_3\sqrt{SD}}{K_2K_1} = 0 \quad \text{или} \quad \text{б)}\ \frac{S}{K_2} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\sqrt{SD}}{K_1} = 0.$$

Для интерпретации полученных результатов учтем, что

$$c_0^* = \Gamma^*(K_3/K_1)/(1 + \sqrt{SD}/K_1), \quad \text{(III)}$$

$$\Gamma^* = P^*(K_4/K_2)/[1 + S/K_2 + (K_3\sqrt{SD}/K_2K_1)/(1 + \sqrt{SD}/K_1)]. \quad \text{(IV)}$$

Из (IV) видно, что требования $S / K_2 = 0$ и $\frac{K_3 \sqrt{SD}}{K_2 K_1} = 0$ означают, что Г и P практически находятся в равновесии друг с другом; десорбция происходит быстро, а переход из адсорбированного состояния в растворенное (внедрение) происходит не слишком быстро, так что не нарушается «внешнее» равновесие на поверхности. На кинетику влияет только обмен поверхности с объемом; константа скорости в уравнении (32) $K = K_1$.

Другой случай ($\sqrt{SD} / K_1 = 0$) означает, что c_0 и Г равновесны друг другу, существенную роль в кинетике играет только адсорбция. Однако, как видно из (I), уравнение (40) может быть получено в этом случае лишь при дополнительном условии $S / K_2 = 0$, т. е. когда емкость адсорбционного слоя достаточно мала (достаточно велика константа скорости десорбции K_2). Коэффициент массопередачи в уравнении (40) будет в этом случае $K = K_3 / K_1 K_2$.

Если транспорт вещества в газовой фазе лимитирует, то применимость уравнения (40) общеизвестна; таким образом, и в этом случае справедлива картина смены кинетических стадий.

Поступила
18. VIII. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Карпачева и А. М. Розен, ДАН, 75, 55, 1950.
2. А. М. Розен и С. М. Карпачева, ДАН, 88, 507, 1953.
3. А. М. Розен и Я. В. Шевелев, ДАН, 87, 1017, 1952.
4. А. Б. Шехтер и Ю. Ш. Мошковский, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 354, 1949.
5. А. Б. Шехтер и А. И. Ечеистова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 1949; см. также С. З. Рогинский, Сб. Проблемы кинетики и катализа, 7, 72, 1949.
6. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородной поверхности, Изд-во АН СССР, 1948.
7. А. М. Розен и Я. В. Шевелев, ДАН, 87, 817, 1952.
8. E. Flood a. R. Tomlinson, Canad. J. Chem., 30, 372, 1952.
9. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ГИИЛ, 1948.
10. В. А. Диткин и П. И. Кузнецов, Справочник по операционному исчислению, ГИТТЛ, 1951.
11. Н. А. Шурмовская, Б. П. Брунс и З. Я. Мельникова, Журн. физ. химии, 25, 1306, 1951.
12. С. М. Карпачева и А. М. Розен, Журн. физ.химии, 27, 146, 1953.
13. R. Ward, Proc. Roy. Soc., A 133, 522, 1931.
14. Ф. М. Вайнштейн и Г. Я. Туровский, ДАН, 72, 297, 1950.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЛЬДА

Н. В. Риль

Настоящая работа возникла в связи с вопросом, в какой мере миграция энергии и зарядов в белковых макромолекулах может быть связанной с наличием «водородных связей» (или «водородных мостиков») в этих образованиях [1]. Прежде чем углубляться в изучение роли водородных связей для энергетики белков, стоит обратиться к более простым, «модельным» веществам, у которых имеются уже достоверные данные о существовании и роли водородной связи. Одним из таких веществ является лед.

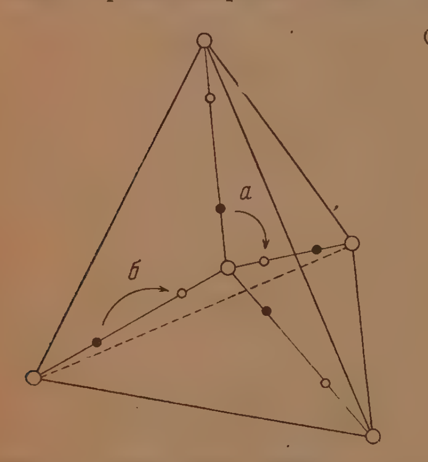


Рис. 1. Схема расположения и переходов протонов во льду: *1* — ионы кислорода, *2* — протоны, *3* — пустые места, на которых могут располагаться протоны; *а* — переход протона, соответствующий повороту молекулы; *б* — переход протона, соответствующий образованию «ионной пары»

Структура льда благоприятствует образованию водородных связей O — H — O [2]. Во льду каждый ион кислорода связан с двумя ионами водорода, но эти последние могут находиться на четырех различных местах, окружающих тетраэдрически ион кислорода. Два из этих четырех мест заняты протонами, а два — свободны (рис. 1). Если протон перескакивает с одного места на другое, то это эквивалентно повороту молекулы H_2O. Такой поворот может произойти, например, под действием электрического поля: молекула оказывается поляризованной. Но может произойти и переход протона на одно из двух свободных мест у соседнего иона кислорода. В таком случае образуется OH^- и H_3O^+ (ион оксония), и весь процесс имеет характер ионизации. (Строго говоря, это еще не ионизация, а возникновение образования, которое мы называем «ионной парой».) *

Как один, так и другой вид перехода протона должен сказываться на электрических свойствах льда, т. е. на диэлектрических свойствах и на электропроводности.

Диэлектрические свойства льда уже были предметом экспериментальных и теоретических исследований [3—5]. В постоянном электрическом поле диэлектрическая постоянная ε льда оказывается почти независимой от температуры и примерно равной диэлектрической постоянной воды. Но в переменном поле (в 100—1000 герц) значение ε льда резко зависит от температуры. При низких температурах (например, —100° С) ε очень невелико, а с повышением температуры оно возрастает по S-образной кривой; при температурах, близких к точке плавления, ε льда достигает

* Ниже мы увидим, что понятие «ионная пара» нам и здесь понадобится для интерпретации проводимости и диэлектрических свойств льда.

своего максимального значения и становится примерно равным значению ε для воды. Это значит, что время релаксации молекулы во льду сравнимо с продолжительностью одного колебания поля и что оно становится короче с повышением температуры. Время релаксации τ оказывается пропорциональным выражению $\exp\left(-\frac{B}{kT}\right)$, т. е. поворот молекулы (переход протона с одного места на другое) является «активированным» процессом, причем величина B обозначает «энергию активации» этого процесса. Если откладывать $\lg\tau$ на оси ординат, а $\frac{1}{T}$ на оси абсцисс, то получается прямая линия. Правда, абсолютные значения величины B, полученные различными исследователями, несколько расходятся: были получены следующие различные значения для B: 9,3; 12,2 и 14,4 ккал/моль. Из экспериментальных данных работы [3] можно заключить, что при $t < -30°$ C существуют еще и переходы, которым соответствует $B = 8{,}5$ ккал/моль. Эти различия основаны, повидимому, не на экспериментальных погрешностях, а на том, что во льду существуют по крайней мере два различных типа поляризации молекулы.

В связи с вопросом о роли водородных связей для миграционных процессов было интересно выяснить, не является ли и электропроводность льда результатом «активированных» переходов протона. Поэтому мы предприняли определения электропроводности льда в зависимости от температуры. Изучались монолитные, прозрачные куски льда, полученные из тщательно очищенной воды. Толщина слоя льда составляла от 2 до 4 мм. Площадь электродов, состоявших из меди или из платины, варьировалась от 15 до 75 см². Напряжение на электродах составляло 1000—4000 V *. Температура варьировалась от —60 до —15° C.

При всех опытах выявилось резкое возрастание электропроводности с температурой. Почти все опыты показали экспоненциальную зависимость электропроводности $\varkappa$ от абсолютной температуры:

$$\varkappa = A\cdot\exp\left(-\frac{B}{kT}\right) \qquad (1)$$

(A — константа, B — энергия активации). В графике $\lg\varkappa - \frac{1}{T}$ получались прямые линии. Найденные абсолютные величины энергии B колебались от опыта к опыту в пределах 20,4—21,2 ккал/моль, а в течение одного опыта эта величина оказывалась обычно совершенно постоянной. Но в нескольких опытах не было найдено полного постоянства величины B во всем диапазоне температур (от —60° до —15° C). В этих случаях обнаруживался либо некоторый прогиб кривой в графике $\lg\varkappa - \frac{1}{T}$, либо перелом в прямой линии. (Самые крутые участки линии дают $B = 26{,}3$, а самые пологие 18,4.) Мы затрудняемся дать объяснение этой неполной воспроизводимости результатов. Частично невоспроизводимость объясняется образованием видимых трещин во льду или нарушением контакта между электродом и льдом, но нам представляется возможным, что колебания результатов основаны и на каких-то других, более глубоких причинах (ср. аналогичные колебания при определении диэлектрических свойств). На рис. 2 изображены результаты одного из опытов, давших полное совпадение с формулой (1). (Всего было проведено 7 опытов, в 5 из которых получено полное постоянство величины B, а в 2 — не получено). В среднем (из всех проведенных опытов) мы получаем для величины B значение 21 ккал/моль.

Итак, опыты показывают, что электропроводность льда выявляет ха-

* Закон Ома при этих условиях оказался применимым, но непосредственно после включения напряжения наблюдалось быстрое уменьшение силы тока до постоянной величины. Это, так же как и ряд других явлений, указывает на наличие «высоковольтной поляризации», т. е. на образование объемных зарядов.

рактерные черты активированного процесса. Зависимость электропроводности льда от температуры совершенно аналогична температурному ходу проводимости полупроводников. Разница состоит лишь в том, что у электронных полупроводников активируемой частицей является электрон, а у льда — протон. Можно было бы назвать лед «протонным полупроводником».

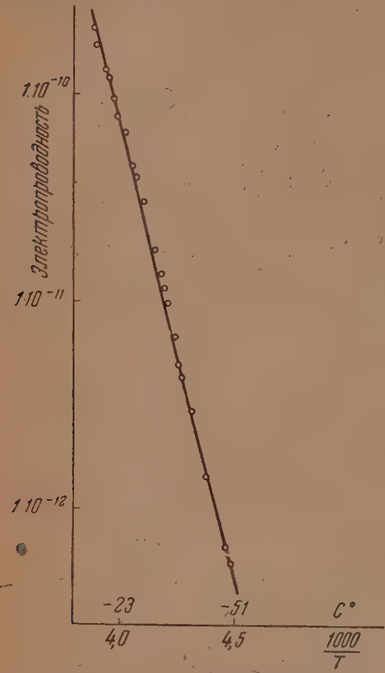


Рис. 2. Зависимость электропроводности льда от температуры

Спрашивается, какое физическое и кристаллохимическое значение имеет найденная нами величина энергии активации $B = 21$ ккал/моль? Так как мы имеем здесь дело с проводимостью, то найденное значение B должно соответствовать либо процессу образования иона, либо процессу перемещения (подвижности) иона. (Электропроводность определяется этими двумя процессами, будучи пропорциональна произведению концентрации ионов на их подвижность.) У воды (в жидком состоянии) энергия активации для подвижности протона составляет (по опубликованной недавно работе [6]) всего лишь 2,0—2,5 ккал/моль. Это и неудивительно, так как подвижность протона (по механизму Гротгуса) обуславливается реакцией

$$H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_3O^+, \qquad (2)$$

т. е. переходом от положительно заряженной молекулы к нейтральной молекуле. Если бы процессом, ответственным за температурную зависимость проводимости льда, были эти переходы, то это значило бы, что у льда переход протона по механизму Гротгуса требует в 10 раз большей энергии, чем у воды (21 вместо 2,0—2,5 ккал/моль). Представляется, на первый взгляд, более вероятным, что электропроводность льда лимитируется не столько подвижностью протона, как процессом образования свободных протонов (вернее: ионов оксония). Это значило бы, что найденную нами величину $B = 21$ ккал/моль следует отнести к процессу ионизации, т. е. к переходу протона от одного атома кислорода к другому, соседнему, по реакции:

$$H_2O + H_2O = OH^- + H_3O^+$$

Такой вывод подтверждается следующими экспериментальными фактами. Нам приходилось наблюдать, что электропроводность льда увеличивается на несколько порядков (в 1000 раз и больше), если в нем содержится некоторое количество углекислоты. (Для проведения наших измерений нам приходилось тщательно удалять углекислоту из воды, служившей для получения льда, и изолировать образец льда от атмосферного воздуха.) Иными словами: введение H_2CO_3 как донора протонов резко повышает проводимость льда. Характерно, что введение H_2CO_3, повышая абсолютную проводимость, снижает величину B примерно в два раза. Все это говорит о том, что у чистого льда процессом, ответственным за температурную зависимость электропроводности (или одним из таких процессов), является процесс образования «свободных» протонов.

Однако этим не охватывается вся суть дела. Если применить к диссоциации молекулы льда на OH^- и H^+ и к рекомбинации этих ионов

те рассуждения, которые применял в свое время Я. И. Френкель [7] для образования дефектов в кристаллической решетке, то равновесная концентрация «свободных» протонов оказывается пропорциональной $\exp\left(-\frac{B_1}{2kT}\right)$. Это выражение характерно тем, что перед kT стоит фактор 2. Величина B_1 превышает поэтому вдвое величину B, рассчитанную по формуле (1). Кроме того, B_1 имеет в формуле Френкеля другой физический смысл, чем B в формуле (1). B_1 является не энергией активации, а разностью энергии состояний до и после диссоциации. Применяя эту формулу, мы получаем для электропроводности льда $B_1 = 42$ ккал/моль, причем эта величина является не энергией активации, а просто энергией диссоциации H_2O на ионы OH^- и H^+. У воды в жидком состоянии свободная энергия диссоциации составляет всего около 19 ккал/моль. Возникает вопрос, почему у льда для диссоциации требуется больше энергии, чем у воды в жидком состоянии? Это несоответствие можно устранить следующим образом.

Укажем предварительно на результаты, полученные недавно в работе [6] относительно подвижности протонов в воде. Авторы [6] приходят к выводу, что переходы по «механизму Гротгуса», т. е. по уравнению (2), не имеют места у тех молекул воды, которые включены в восьмимолекульные ассоциаты воды, постулированные Эйкеном [8] и подобные по структуре льду. Если восьмимолекульные ассоциаты, подобные льду, не способны к передаче протонов, то следует ожидать, что и в истинном льду передача протонов (т. е. их подвижность в электрическом поле) является затрудненной, т. е. связанной с высокой энергией активации. Отметим еще, что согласно [6] электропроводность льда, в отличие от воды, может лимитироваться скоростью реориентации тех молекул H_2O, которые остаются после перехода «свободного» протона с данной молекулы на соседнюю. Без такой реориентации данная молекула не способна к повторению передачи протона по механизму Гротгуса, так как после этого перехода на той стороне данной молекулы, которая обращена к соседней, не имеется протона. Ориентация (или «реориентация») молекул H_2O во льду представляет собой весьма медленный процесс: по диэлектрическим данным время релаксации льда составляет 10^{-2}— 10^{-3} сек. Нетрудно подсчитать, что это время, по крайней мере, соизмеримо со временем, требующимся для прохождения протона через одну молекулу H_2O. Следовательно, реориентация молекулы H_2O должна действительно лимитировать подвижность протонов во льду.

Учтя это обстоятельство, мы можем получить совпадение между всеми относящимися сюда величинами. Для свободной энергии ионизации во льду принимаем значение, получающееся из термодинамических данных (17,8 ккал/моль) и мало отличающееся от свободной энергии ионизации в жидкой воде. Для энергии активации подвижности протона во льду принимаем (по вышеизложенной причине) то значение, которое получается из диэлектрических измерений для энергии активации процесса ориентации (или реориентации) молекулы H_2O во льду. Правда, для этой последней величины эксперимент дает не одно, а, по крайней мере, два различных значения (см. ниже). Выберем значение 12,4 ккал/моль, так как это значение дает лучшее совпадение относящихся сюда величин. Так как концентрация протонов во льду выражается через $\mathrm{const}\cdot\exp\left(-\frac{B_1}{2kT}\right)$, где B_1—свободная энергия ионизации, а подвижность выражается через $\mathrm{const}\cdot\exp\left(-\frac{B_2}{kT}\right)$, где B_2— энергия активации подвижности (энергия активации реориентации молекулы), то электропроводность, пропорциональная произведению этих двух величин, будет

$$\mathrm{const}\cdot\exp\left(-\frac{B_1}{2kT}\right)\cdot\exp\left(\frac{B_2}{kT}\right)=\mathrm{const}\cdot\exp\left(-\frac{B_1+2B_2}{2kT}\right)$$

Вставив $B_1 = 17{,}8$ ккал/моль и $B_2 = 12{,}4$ ккал/моль, получаем, что экспериментальная величина энергии активации для электропроводности льда должна быть

$$B = \frac{B_1 + 2B_2}{2} = \frac{17{,}8 + 2\cdot 12{,}4}{2} = 21{,}3 \text{ ккал/моль.}$$

Это значение практически совпадает с величиной, найденной нами экспериментально.

Этот результат означает, что температурная зависимость электропроводности льда определяется в соизмеримой степени и изменением концентрации протонов, и изменением их подвижности, а подвижность обуславливается той энергией активации, которая требуется для реориентации молекулы H_2O после перехода протона с данной молекулы на следующую.

Если лед содержит примесь, очень легко отщепляющую протоны, то температурная зависимость электропроводности определяется той же самой энергией активации, которая определяет время релаксации молекул. На основании сказанного выше следует принять, что при наличии во льду донора легко отщепляемых протонов (например H_2CO_3) температурная зависимость электропроводности определяется одним только изменением подвижности протонов с температурой, а подвижность определяется скоростью реориентации молекул.

Чтобы более глубоко и конкретно вникнуть в механизм электропроводности и поляризации льда, воспользуемся еще раз теми данными, которые получены при изучении его диэлектрических свойств. Если критически просмотреть в с е экспериментальные данные, полученные различными исследователями [3, 4], то получается, что во льду существует два типа поляризации молекулы, точнее: два типа перемещения протона. Этим двум типам перемещения протона соответствуют две различные величины энергии активации. Анализ данных работ [3, 4] показывает, что при высоких температурах ($> -40°$ С) и высоких частотах поля (> 1000 гц) превалирует процесс поляризации с энергией активации в 12,4 ккал/моль, а при низких температурах ($< -40°$ С) и низких частотах поля (< 1000 гц) превалирует процесс с энергией активации в 8 ккал/моль *.

Как уже говорилось выше, один из возможных переходов протона соответствует «вращению» молекулы, а другой — образованию «ионной пары» (см. рис. 1). Спрашивается, которому из этих двух процессов присуща энергия активации 12,4 ккал/моль, а которому — энергия активации 8 ккал/моль?

Из выводов, сделанных нами на основании температурной зависимости электропроводности льда, получается, что для процесса реориен-

* Недавно опубликованные результаты [9] выявляют только одно значение энергии активации для поляризации во льду, а именно 13,2 ккал/моль. Но авторы проводили измерения только в области сравнительно высоких температур ($> -65°$ С), а поэтому и не могли обнаружить процесса с низкой энергией активации. Величина 13,2 ккал/моль соответствует, видимо, величине 12,4 ккал/моль, полученной в работах [5, 6]. Точные и окончательные значения энергии активации, повидимому, еще нельзя установить ни для одного, ни для другого процесса поляризации во льду. Можно только сказать, что для одного процесса энергия активации должна быть примерно 8—9ккал/моль, а для другого—примерно 12—13 ккал/моль. Вероятно, экспериментальные условия, при которых проводились измерения, еще недостаточно определенны. Возможно, что присутствие углекислоты, попавшей из воздуха, отражается не только на величине электропроводности, как это было замечено в наших опытах, но и на диэлектрическом поведении образца. Существенным источником различий в получаемых результатах может служить, вероятно, и микрокристалличность образцов, применявшихся некоторыми авторами. (Ср. наблюдения Р. В. Авербуха и М. С. Космана [10], а также недавние наблюдения Мэрфи [11].)

тации, т. е. «вращения» молекулы (переход *a* на рис. 1), требуется энергия активации 12—12,4 ккал/моль.

Следовательно, энергию активации 8 ккал/моль следует приурочить другому из двух возможных переходов протона, а именно переходу на свободное место у соседнего иона кислорода (переход *б* на рис. 1). Как уже отмечалось выше, этот переход отнюдь нельзя называть ионизацией. Пользуясь терминологией предыдущих работ [1, 2], его можно назвать образованием «ионной пары». Если бы этот процесс соответствовал ионизации, то, во-первых, рекомбинация ионов должна была бы подчиняться закону мономолекулярной реакции (ср. предыдущие сообщения [1, 2]), а во-вторых, можно убедиться при помощи расчета, применявшегося в предыдущем сообщении, что энергия образования ионной пары составляет лишь сравнительно небольшую часть полной энергии ионизации. Для того чтобы ионы ионной пары были достаточно «раздвинуты» и стали «свободными», требуется еще много энергии. Итак, нет основания проводить какие-либо сравнения значения 8 ккал/моль со свободной энергией ионизации.

В общем, мы получаем и интерпретацию величины B, характеризующей температурную зависимость проводимости льда, и интерпретацию обоих значений энергии активации, найденных для диэлектрической поляризации льда. Обратимся теперь к более детальному рассмотрению механизма подвижности протонов во льду.

Вычислим сначала числовое значение подвижности протона во льду, которое должно получиться, если энергия активации подвижности равна 12,4 ккал/моль. Воспользуемся для этого (согласно [12]) следующей формулой для аномальной части подвижности протона *

$$\lambda' = 3{,}12 \cdot 10^3 \cdot \varphi \cdot \exp\left(-\frac{B_2}{kT}\right),$$

где $\varphi = \frac{D+2}{3}$ (D — диэлектрическая постоянная), B_2 свободная энергия активации).

Если применить эту формулу ко льду и вставить для B_2 значение 12,4 ккал/моль, которое мы должны считать на основании вышесказанного за энергию активации подвижности протона во льду, то получается подвижность ** порядка 10^{-5} см ^{2}/V·сек.

Такая низкая подвижность совершенно не совместима с абсолютным значением проводимости льда. Действительно, проводимость льда около 0° С всего лишь раз в десять ниже проводимости чистой воды, а концентрация ионов (свободных протонов) тоже не может очень сильно отличаться от концентрации ионов в воде, так как энергия ионизации во льду лишь мало отличается от таковой в воде. Если бы подвижность протонов во льду имела тот порядок, который мы вычислили выше, то проводимость льда должна была бы быть по крайней мере на 6 порядков ниже той проводимости, которая наблюдается в действительности.

Можно задать поэтому вопрос, не имеет ли процесс реориентации молекулы, лимитирующий подвижность протона во льду, необычно высокое значение «фактора частоты». Тогда, несмотря на высокую энергию активации (12,4 ккал/моль), процесс был бы все же достаточно вероятным и подвижность имела бы приемлемую величину. Порядок величины «фактора частоты» для ориентации (и реориентации) молекулы нетрудно подсчитать. Мы знаем (из частотной зависимости диэлектрической постоянной льда), что время релаксации молекулы льда составляет при 0° С при-

* Нас интересует здесь только «аномальная» часть подвижности, т. е. подвижность обусловленная перескакиванием протона по «механизму Гротгуса».

** Не «скорость» в поле 1 V/см.

мерно 10^{-5} сек. Отсюда получается (для энергии активации — 12,4 ккал/моль):

$$\frac{1}{10^{-5}} = A \cdot \exp\left(-\frac{12400}{RT}\right) \approx A \cdot 10^{-10}$$

или «фактор частоты» $A \approx 10^{15}$, т. е. фактор частоты для ориентации молекулы имеет совершенно обычный порядок.

На чем же основана в таком случае высокая проводимость льда? Благодаря какому обстоятельству подвижность протона во льду имеет тот же порядок, что и в воде, несмотря на раз в 6 большую энергию активации?

Можно предложить следующее объяснение, хорошо согласующееся и с различными другими обстоятельствами.

Весьма вероятно, что ориентированные в поле молекулы H_2O имеют, будучи диполями, склонность к ассоциации друг с другом, т. е. к образо-



Рис. 3. Схема перехода протонов в «цепочке», образованной однозначно ориентированными молекулами H_2O во льду

ванию цепочек (рис. 3). В такой цепочке все диполи ориентированы в одну и ту же сторону (на рисунке все протоны находятся на правой стороне молекул, а незанятые места — на левой). Если в такую цепочку попадает ион H_3O^+, то избыточный протон этого иона может пройти через всю цепочку чрезвычайно быстро и без необходимости преодоления существенных энергетических барьеров. Нетрудно видеть, что переход протона с иона H_3O^+ на соседнюю, «правильно» ориентированную молекулу должен происходить с весьма большой вероятностью и весьма малой энергией активации. Как только произойдет этот переход, соседняя молекула сама станет H_3O^+-ионом. Следующая за ней молекула ориентирована «правильно». Поэтому, избыточный протон перескочит с большой вероятностью на следующую молекулу, и т. д. На рисунке показано стрелками, что как только молекула восприняла слева избыточный протон и стала H_3O^+-ионом, она сразу же сбрасывает справа один протон на следующую за ней молекулу. Как видно, в такой цепочке для перехода протонов не существует надобности «реориентации» (или «ориентации») молекул, лимитирующей подвижность протонов (и требующей у воды, по Гиреру-Вирцу, 2000 кал/моль, а у льда, по нашему представлению, 12 400 кал/моль). В цепочке все молекулы уже ориентированы «правильно», и поэтому протон быстро «проскакивает» по всей цепочке (причем, разумеется, речь идет не об «индивидуально» том же самом протоне). Нетрудно видеть, что после прохода протона цепочка оказывается в состоянии неправильной ориентации. На данной цепочке процесс повториться уже не может. Для того чтобы протон передвинулся дальше, должна образоваться новая цепочка. Практически протон передвигается, следовательно, только по цепочкам. После перемещения по одной цепочке он становится почти неподвижным (вследствие высокого значения энергии активации для подвижности вне цепочек) и «ждет» образования следующей, новой цепочки.

Рассмотрим имеющуюся здесь ситуацию еще подробнее *.

* Отметим здесь, что и Полинг [13] указывал уже на возможность «групповых», «коллективных» переходов протонов во льду, а недавно Шельман и Кауцман [14] высказали мысль об образовании «цепочек» ориентированных молекул во льду, считая, что такие цепочки берут свое начало на местах искажения или неоднородности решетки.

Во-первых, убедимся, что вероятность образования ориентированной молекулы перед или за другой, уже ориентированной молекулой, существенно выше, чем на каком-нибудь другом месте. Как видно из рис. 4, силовые линии, исходящие от ориентированного диполя, усиливают напряженность поля перед и за диполем и ослабляют ее рядом с диполем. Поэтому вероятность образования новых ориентированных молекул (диполей) непосредственно перед или за уже ориентированной молекулой значительно повышена по сравнению со всем остальным окружающим пространством *.

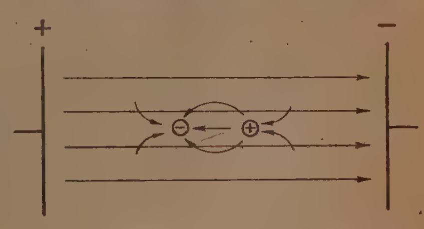


Рис. 4. Схема, иллюстрирующая усиление и ослабление внешнего электрического поля собственным полем ориентированной полярной молекулы

Обратимся теперь к количественной стороне дела. Как уже говорилось, цепочки ориентированных молекул используются для прохода протона только один раз. Для того чтобы избыточный протон опять мог сделать скачок через множество молекул, должна образоваться новая цепочка. Эффективная скорость передвижения протона к электроду будет определяться, следовательно, произведением числа n образующихся в единицу времени цепочек на их среднюю длину l, т. е. величине $n \cdot l$. А величина $n \cdot l$ пропорциональна числу возникающих в единицу времени ориентированных молекул, т. е. величине $\exp\left(-\frac{12400}{RT}\right)$. Итак, получается опять, что температурная зависимость подвижности определяется энергией активации 12 400 кал/моль. Но, тем не менее, протон обладает в среднем большой подвижностью, так как он имеет возможность перескакивать в цепочках сразу через много молекул.

Нетрудно понять, почему такого эффекта не существует в жидкой воде. Энергия активации для процесса ориентации в жидкой воде гораздо меньше (2000 против 12 400 кал/моль у льда). С другой стороны, общая поляризация в постоянном поле (концентрация ориентированных молекул) в воде и во льду примерно одинакова, так как вода и лед имеют почти одинаковую диэлектрическую постоянную (в постоянном поле). Из этого видно, что в воде происходит с большой скоростью не только ориентация молекул в поле, но и обратный процесс (дезориентация). При столь частой смене ориентированного и дезориентированного состояния молекул дипольные цепочки не могут долго существовать. Концентрация и средняя длина цепочек должны быть поэтому в жидкой воде незначительными. Во льду же смена ориентированного и дезориентированного состояний требует (в обоих направлениях) высокой энергии активации и происходит гораздо реже, т. е. время жизни ориентировавшейся молекулы гораздо больше, почему цепочки и имеют здесь большую вероятность существования. Только после того как через цепочку прошел протон, она становится «неправильно» ориентированной, и вероятность ее разрушения резко повышается.

Говоря выше о том, что ориентированное состояние молекулы в какой-то мере стабилизировано, если молекула находится в цепочке, мы

---

* Существуют экспериментальные факты, найденные на других системах и прямо показывающие склонность полярных групп к ассоциации в виде длинных цепочек. Так, например, Бэкер и Ягер [15] показали, что при образовании некоторых полимеров, содержащих полярные группы (полиэфиров, полиамидов), они располагаются не статистически, а одна за другой, в виде длинных цепочек. Здесь, разумеется, идет речь не об ориентации под действием электрического поля, а о самостоятельной ассоциации полярных групп при образовании полимера из мономера. Но все же этот факт является интересной иллюстрацией склонности дипольных групп к ассоциации такого рода.

обосновывали это лишь общими электростатическими соображениями (рис. 4). Но можно привести и экспериментальные факты, прямо говорящие за наличие такой стабилизации и подтверждающие, независимо от всех предыдущих выводов, существование цепочек из ориентированных молекул льда.

Как уже отмечалось выше, при высоких частотах и температурах во льду превалирует поляризационный процесс с энергией активации 12,4 ккал/моль, а при низких частотах и температурах — таковой с энергией активации 8 ккал/моль. Частотная зависимость степени поляризации льда дает нам, кроме того, и абсолютную величину времени релаксации для обоих процессов, т. е. абсолютную «скорость реакции». Так как время релаксации τ и скорость реакции k можно выразить формулами

$$\frac{1}{\tau_8} = k_8 = A_8 \cdot \exp\left(-\frac{8000}{RT}\right)$$

и

$$\frac{1}{\tau_{12,4}} = k_{12,4} = A_{12,4} \exp\left(-\frac{12400}{RT}\right),$$

то, на основании экспериментальных данных [3], для факторов A_8 и $A_{12,4}$ получаются следующие значения:

$$A_8 \approx 10^{10},$$

$$A_{12,4} \approx 3 \cdot 10^{13}.$$

Эти факторы нельзя принимать за «факторы частоты», так как эксперимент дает в рассматриваемом случае не действительное число ориентировавшихся в секунду молекул, а только избыток числа ориентировавшихся молекул над числом дезориентировавшихся. Для процесса, идущего с затратой 8000 кал, получается поэтому, как и следовало ожидать, значение фактора A_8 значительно ниже обычных значений «фактора частоты» (т. е. $\ll \frac{kT}{h}$). Но для процесса с энергией активации 12,4 ккал/моль получается неожиданно высокое значение фактора $A_{12,4}$, а именно $3 \cdot 10^{13}$; это значение практически равно обычному значению «факторов частоты» $\left(\frac{kT}{h}\right)$. Итак, для этого процесса следует принять, что протон, перескочив в «ориентированное» состояние, имеет малую вероятность вернуться в «дезориентированное» состояние. Равновесная поляризация кристалла достигается здесь после очень малого числа смен поляризованного и неполяризованного состояний каждой молекулы. Существует большая вероятность, что протон, попавший в ориентированное состояние, сразу же будет «зафиксирован», «стабилизирован» в этом состоянии. А это и есть то, чего следовало ожидать на основании представления о «цепочках» ориентированных молекул. В цепочке энергия активации для процесса реориентации молекулы должна быть выше (или «фактор частоты» ниже), чем если молекула не включена в цепочку. Как видно, этот вывод из диэлектрических наблюдений дает новое, независимое обоснование существования во льду цепочек из ориентированных молекул.

Существование цепочек из поляризованных молекул должно сказаться не только на проводимости льда в постоянном поле, но и на диэлектрических потерях в переменных полях. В пределах цепочки протон имеет очень большую подвижность, значительно превышающую среднюю подвижность протона во льду. Мы должны, следовательно, ожидать во льду существование весьма высокой «высокочастотной» или «микропроводимости». Эта высокая проводимость в пределах цепочек должна особо сильно выразиться при высоких частотах поля, при которых протон за полпериода колебания поля успевает переместиться в цепочке

на отрезок, не превышающий длины цепочки. Действительно, эффект такого рода на льду был недавно установлен [11]. При повышении частоты поля наблюдалась дополнительная, «поляризационная» проводимость, которая увеличивается с повышением частоты поля до некоторой предельной величины $\varkappa_p$, выражаемой в области 0° С до —35° С формулой

$$\varkappa_p \cong 631 \exp\left(-\frac{11500}{RT}\right).$$

При 0° С эта проводимость составляет $6\cdot10^{-7}$. Как видно, высокочастотная или микропроводимость превышает почти на два порядка проводимость льда в постоянном поле. Весьма интересным является еще и то обстоятельство, что энергия активации этой проводимости составляет 11500 кал/моль, т. е. что она весьма близка энергии активации для процесса ориентации молекулы в поле; этим подтверждается, что высокочастотная микропроводимость обусловлена перемещением протонов в цепочках из поляризованных молекул.

В работе [11] наблюдался еще один вид «высокочастотной» проводимости, менее сильно зависящей от температуры и заметной поэтому только при более низких температурах. За этот вид проводимости ответственны, повидимому, внутренние поверхности микрокристаллического образца, а может быть и загрязнения. Р. В. Авербух и М. С. Косман [10] наблюдали на микрокристаллических образцах льда сверхнормальные величины диэлектрической постоянной. Этот эффект также должен быть связан с аномальной перемещаемостью части протонов в образце. Но, вероятно, в нем участвуют поверхностные молекулы поликристаллического образца.

В экспериментальном отношении изучение электрических свойств льда является вообще не совсем простым делом. Мы уже отмечали выше, что иногда и на монолитных образцах наблюдалось аномальное поведение, которое не всегда можно было объяснить возникновением видимых трещин. Мы иногда наблюдали образование видимых трещин и параллельно плоскости электродов. Если у расположенной таким образом трещины дислокация не настолько велика, чтобы трещина стала видимой, то это может отразиться, тем не менее, не только на абсолютной величине проводимости образца, но, может быть, и на температурной зависимости проводимости; направление цепочек поляризованных молекул возле такой трещины не будет совпадать с направлением тока, так как последний должен «обходить» трещину; а это означало бы изменение самого механизма перемещения протона. В общем изучение проводимости льда и в постоянном, и в переменном поле заслуживает еще более детального изучения.

ВЫВОДЫ

1. Температурная зависимость электропроводности льда изображается формулой $\varkappa = \varkappa_0 e^{\frac{B}{kT}}$, причем B имеет значение 21 ккал/моль. Предлагается толкование этого значения, причем учитывается как свободная энергия образования в H_3O^+ и OH^-, доступная термодинамическому расчету, так и энергия активации, требующаяся для ориентации (или реориентации) молекул H_2O во льду и определяющая подвижность протонов в последнем. Значение этой энергии активации получается из температурной зависимости диэлектрической постоянной льда.

2. Во льду энергия активации для перехода протона от одной молекулы к соседней (т. е. для образования «ионной пары») составляет 8—9 ккал/моль, а переход протона с одного места на другое в одной и той же молекуле H_2O («поворот» молекулы) соответствует энергии активации 12—13 ккал/моль.

3. Во льду, в отличие от воды, существует большая вероятность образования «цепочек» из однозначно ориентированных (поляризованных) молекул. По этим цепочкам протон может перемещаться с аномально высокой скоростью, вследствие чего средняя эффективная подвижность протонов во льду почти не уступает их подвижности в воде.

Поступила
11.II.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Риль, Журн. физ. химии, 29, 959, 1955.
2. Н. В. Риль, Журн. физ. химии, 29, 1152, 1955.
3. C. P. Smyth, C. S. Hitchcock, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 4631, 1932; 55, 1296, 1830, 1933; 56, 1084, 1934.
4. E. J. Murphy, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 65, 133, 1931.
5. W. M. Latimer, Chem. Rev., 44, 59, 1949.
6. A. Gierer, K. Wirtz, Ann. d. Phys., (6), 6, 257, 1949.
7. Я. И. Френкель, Zs. Phys., 35, 652, 1926.
8. A. Eucken, Zs. f. Elektrochem., 52, 6, 1948.
9. R. P. Auty, R. H. Cale, Journ. Chem. Phys., 20, 1309, 1952.
10. Р. В. Авербух, М. С. Косман, ЖЭТФ, 19, 971, 1949.
11. E. J. Murphy, Phys. Rev., 79, 396, 1950; Journ. Chem. Phys., 19, 1516, 1951.
12. С. Глесстон, К. И. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИИЛ, М., 1948; S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, Theory of rate-processes, N. Y. a. L., 1941.
13. Л. Полинг, Природа химической связи, ИИЛ, М., 1947.
14. J. A. Schellmann, W. Kauzmann, Phys. Rev., 82, 316, 1951.
15. W. O. Baker, W. A. Jager, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 2171, 1942.

ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА В РЕАКЦИИ КОНВЕРСИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА

К. Н. Белоногов и Б. И. Попов

Несмотря на большое практическое и теоретическое значение вопроса о роли процессов переноса вещества в гетерогенных каталитических реакциях, исследование макрокинетических факторов даже для промышленных каталитических реакций, которые, как правило, являются реакциями быстрыми, проводится недостаточно. В частности, процесс конверсии окиси углерода с водяным паром, широко проводимый в промышленности, с точки зрения влияния диффузионных факторов на скорость процесса совершенно не изучался.

Имеющиеся в литературе указания по этому вопросу противоречивы. В. А. Ройтер с сотрудниками [1] и В. Ф. Саксин [2] указывают на возможность внутридиффузионного торможения процесса конверсии окиси углерода на железо-окисных катализаторах, тогда как Н. В. Кулькова и М. И. Темкин [3] считают, что диффузионные факторы при 450—500° С не влияют на скорость процесса. Исследование кинетики упомянутой реакции на окиси цинка привели Ригамонти и Аглиарди [4] к заключению о наличии значительного внутридиффузионного торможения процесса.

Выводы о наличии внутридиффузионного торможения были сделаны на основании низких значений энергии активации процесса [1] и на основании изменения энергии активации с температурой [2, 4].

Вопрос о внешнедиффузионном торможении в процессе конверсии окиси углерода исследовался Лаупихлером [5] на промышленном катализаторе в производственных условиях. На основании полученных данных автор приходит к выводу об отсутствии внешнедиффузионного торможения.

Учитывая противоречивость взглядов на роль диффузионных факторов в процессе конверсии окиси углерода и отсутствие непосредственных данных по этому вопросу, в работе предпринята попытка экспериментального исследования роли диффузионных факторов в указанном процессе. При этом использовалась теория мономолекулярной реакции, изложенная ранее [6]. Ниже будет показано, что эта теория с определенными ограничениями удовлетворительно описывает процесс конверсии окиси углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При исследовании роли диффузионных факторов в процессе конверсии окиси углерода был использован метод полых цилиндрических стержней, применявшийся при изучении процесса горения угля [7].

Сущность метода состоит в том, что реакция проводится на катализаторе в виде полого цилиндрического стержня (капилляра), по внутреннему каналу которого проходит реакционная смесь (рис. 1). Этот метод по сравнению с другими методами исследования макрокинетических факторов [6] имеет ряд существенных преимуществ. Он позволяет: 1) выяснить роль внутренней диффузии путем изменения толщины и пористости стенок цилиндра при практически одинаковых гидродинамических условиях; 2) точно определить время соприкосновения газа с катализатором; 3) исследовать зависимость скорости реакции от времени соприкосновения при постоянных гидродинамических условиях; 4) уменьшить температурную неоднородность по длине и толщине катализатора, вследствие более высокой теплопроводности катализатора по сравнению с теплопроводностью газа.

В качестве катализатора применялась окись железа. Она получалась растворением очищенного и обезжиренного кровельного железа в азотной кислоте с последующим осаждением нитрата железа раствором аммиака, упариванием досуха выпавшего осадка и прокаливанием его при 400° С в течение 4 час. Полученная масса растиралась в фарфоровой ступке и просеивалась через сито № 30.

Полые цилиндрические стержни-капилляры готовились прессованием катализатора в железных трубках длиной 100 мм. В центре трубки (по оси) при прессовании вставлялась стальная игла диаметром 1,6—1,8 мм, которая затем вынималась.

Для работы применялись три плотно соединенных между собой капилляра с равными внутренними и внешними диаметрами и с одинаковой пористостью катализатора. Колебания пористости в отдельных трубках не превышали 2%.

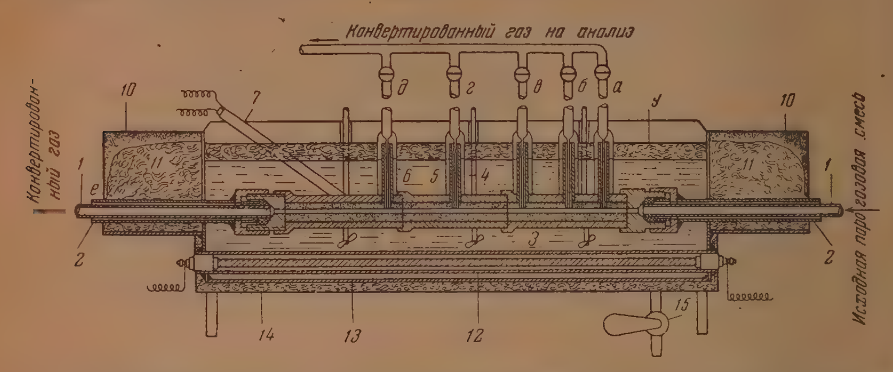


Рис. 1. Контактный узел: *1* — подводящая фарфоровая трубка; *2* — железная трубка; *3* — катализационная трубка-капилляр; *4* — стеклянный капилляр для отбора газовых проб; *5* — стеклянный колпачок для создания гидравлического затвора; *6* — железная отводная трубка; *7* — термопара; *8* — мешалки; *9* — слой угля; *10* — лотки; *11* — асбестовая набивка лотков; *12* — железная трубка; *13* — корпус термостата; *14* — теплоизоляция; *15* — кран для слива расплава; *а*, *б*, *в*, *г*, *д*, *е* — номера отводов по длине трубки для отбора газовых проб

В боковой стенке по длине капилляров были сделаны отводы для отбора газовых проб на анализ (рис. 1) Приготовленная катализационная трубка вставлялась в высокотемпературный жидкостной термостат (сплав 87% Pb и 13% Sb).

Постоянство температуры поддерживалось при помощи воздушного терморегулятора, помещенного на уровне трубки катализатора. Расплав интенсивно перемешивался тремя противоположно вращающимися мешалками. Для уменьшения теплопотерь в окружающую среду сверху расплава насыпался слой активированного древесного угля. Точность регулировки температуры $\pm 1^\circ$ С.

Перед началом работы катализатор, спрессованный в виде капилляра, восстанавливался реакционной смесью 75% H_2O и 25% CO при 300° С и считался годным для работы после достижения постоянной активности, длительно сохранявшейся при периодическом соприкосновении катализатора с воздухом. Опыты проводились в основном со смесью $CO + H_2O$. Окись углерода получалась разложением муравьиной кислоты концентрированной серной кислотой. Она очищалась от паров кислот твердым едким кали и поступала в буфер-газометр, откуда по мере надобности выдавливалась водой и через систему промывных склянок пропускалась в парогазоперегреватель, где смешивалась с водяным паром. Водяной пар получался из дестиллированной воды в парообразователе с нихромовой спиралью.

Парогазовая смесь во время опыта проходила по внутреннему каналу катализационной трубки. С различных участков по длине трубки отбирались пробы реакционных газов на анализ (рис. 2).

Анализ в основном производился методом теплопроводности и периодически химическим методом с применением газоанализатора системы ВТИ-2.

В настоящее время большинство исследователей считает наиболее вероятным адсорбционный механизм реакции конверсии окиси углерода, в основе которого лежит схема [3]:

$$[K]O + CO \rightleftarrows [K] + CO_2, \quad (1)$$

$$[K] + H_2O \rightleftarrows [K]O + H_2. \quad (2)$$

Соединение [K] отвечает, повидимому, составу Fe_3O_4, на котором адсорбирован кислород.

Согласно опытным данным В. Ф. Саксина [2] и других, водород до 400° С практически не влияет на скорость реакции, а углекислота тормо-

зит ее. При повышенных температурах наблюдается обратный эффект [3]. Повидимому, с повышением температуры тормозящее влияние водорода усиливается, а углекислоты ослабляется. Данные Н. В. Кульковой и М. И. Темкина [3] и данные табл. 2 настоящей работы позволяют сделать заключение о слабом влиянии водяного пара при значительном избытке против стехиометрии на степень превращения окиси углерода. Эти факты делают вероятным допущение, что стадия (1) реакции конверсии окиси углерода является лимитирующей.

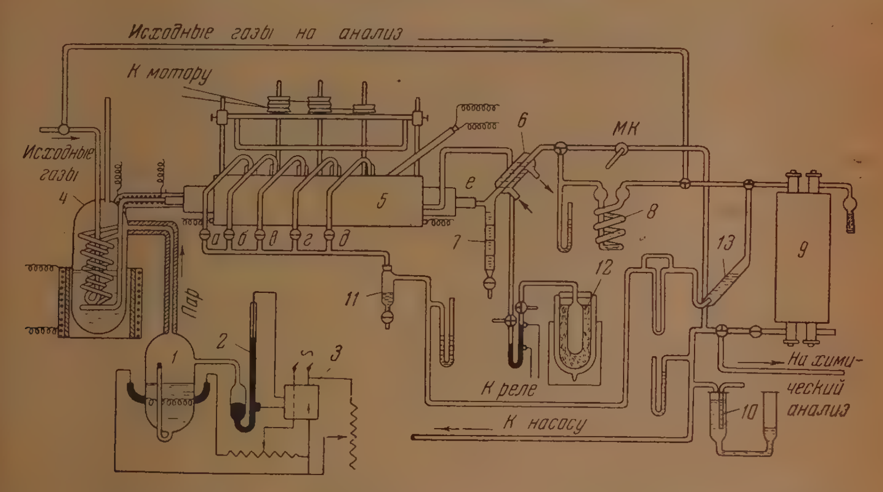


Рис. 2. Схема установки: 1 — парообразователь; 2 — барорегулятор; 3 — реле; 4 — парогазоперегреватель; 5 — контактный узел; 6 — холодильник-конденсатор; 7 — бюретка для конденсата; 8 — трубка Винклера с серной кислотой; 9 — газоанализатор (метод теплопроводности); 10 — моностат; 11 — сборник конденсата; 12 — сосуд Дьюара со льдом; 13 — промывная трубка с серной кислотой; МК — микрокран

При избытке водяного пара и отсутствии углекислоты в исходном газе можно ожидать полного покрытия поверхности катализатора хемосорбированным кислородом. Тогда реакцию конверсии окиси углерода в отношении ее кинетики можно с некоторым приближением рассматривать как мономолекулярную обратимую реакцию. Метод расчета скорости процесса для этого случая был рассмотрен ранее [6]. Кинетическое уравнение имеет вид:

$$\ln \frac{c_0 - c_p}{c - c_p} = k\tau, \tag{3}$$

где c_0, c и c_p — начальная, текущая и равновесная концентрации окиси углерода; k — константа скорости процесса, зависящая от констант скоростей диффузии и реакции на поверхности катализатора; τ — время соприкосновения газа с катализатором. Константа скорости процесса дается уравнением:

$$k = \frac{2}{R_1} \frac{1 + K_p}{\dfrac{1 + K_p \dfrac{b_1}{b_2}}{b_1} + \dfrac{p_1}{N_1}\Phi(p_1 R)}, \tag{4}$$

где

$$p_1 = \sqrt{\frac{N_1}{D_1^*}\left(1 + K_p \frac{D_1^*}{D_2^*}\right)}, \tag{5}$$

$$\frac{1}{N_1} = \frac{1}{n_1} + \frac{K_p}{n_2} + \frac{1}{k_1 H_1}, \quad (6)$$

$$\Phi(p_1 R) = \frac{I_0(p_1R_1)K_1(p_1R_2) + I_0(p_1R_2)K_0(p_1R_1)}{I_1(p_1R_2)K_1(p_1R_1) - I_1(p_1R_1)K_1(p_1R_2)} \quad (7)$$

Здесь введены следующие обозначения:
b — константа скорости внешней диффузии;
n — константа скорости адсорбции;
H — коэффициент адсорбции Генри;
D^* — эффективный коэффициент диффузии внутри катализатора.
Индексы 1 и 2 при этих обозначениях соответствуют окиси углерода и углекислоте.
k_1— константа скорости химического взаимодействия в адсорбированном состоянии;
N_1— константа скорости прямой реакции на поверхности;
R_1 и R_2—соответственно, радиусы внутренней и наружной окружности капилляра катализатора;
I_0, K_0, I_1, K_1— модифицированные функции Бесселя первого и второго рода нулевого и первого порядков; $K_p = \frac{[CO]_p}{[CO_2]_p}$ отношение равновесных концентраций окиси углерода и углекислоты, соответствующее реакции водяного газа.

С целью проверки пригодности кинетического уравнения (3) для расчета процесса конверсии окиси углерода исследовалась зависимость степени превращения окиси углерода от времени соприкосновения газа с катализатором и от содержания водяных паров в исходной парогазовой смеси. Такая зависимость снималась для всех приготовленных из катализатора трубок-капилляров. Характеристика трубок-капилляров приведена в табл. 1.

Таблица 1

№ трубок	Длина трубок в см	R_1, см	R_2, см	γ г/см³*	Пористость в %	Примечание
1	30	0,08	0,913	2,61	39,7	
2	30	0,08	0,630	2,40	44,6	
3	30	0,09	0,405	2,61	39,7	
4	30	0,09	0,405	2,40	44,6	
5-а	30	0,09	0,250	2,67	38,3	
5-б	30	0,09	0,250	2,67	38,3	Термически дезактивированный катализатор
6	30	0,09	0,190	2,53	41,6	
7	10	0,076	0,270	2,41	44,4	Две трубки длиной по 5 см, плотно соединенные между собой
8	10	0,076	0,660	2,43	43,9	

* γ—удельный вес спресованной в виде капилляра исходной окиси железа. Пористость относится к исходному катализатору (окись железа).

Результаты некоторых опытов частично приведены в табл. 2 и частично представлены на рис. 3—4. Результаты других опытов по своему характеру аналогичны.

Из этой таблицы и рис. 3, 4 видно, что в пределах 300—400° С уравнение (3) удовлетворительно согласуется с опытными данными. Выше 400° С (рис. 3) наблюдается отклонение от прямой $\lg \frac{c_0 - c_p}{c - c_p} - \tau$ и тем

больше, чем выше температура опыта. Смещение прямой влево от начала координат и падение k во времени, наблюдавшееся в некоторых опытах, обусловлено: 1) тем, что перед входом в канал катализатора реакционная смесь проходит через железный капилляр подводящей трубки (см. рис. 1), служащий для стабилизации потока. Стенки этого капилляра, повидимому, катализируют реакцию. На справедливость такого объяснения указывает более сильное смещение прямой влево для тонкостенных капилляров, где влияние стенок подводящей трубки является более сильным; 2) тем, что в начальной зоне (по ходу газа) канала катализатора наблюдается относительно большее превращение окиси углерода. В результате этого температура в начальном участке может быть, как показывает расчет, на 3—4° C выше, чем в конце трубки. Это также приводит к повышенному значению константы k для малого времени соприкосновения газа с катализатором. В связи с этим среднее значение константы скорости процесса k, используемое для последующих расчетов, опрделялось по тангенсу угла наклона прямой $\lg \frac{c_0 - c_p}{c - c_p} - \tau$.

Таблица 2

Константа скорости процесса k при различных температурах в зависимости от состава исходной смеси

№ катализаторных трубок	T °C	300			360		
	Состав исходной смеси	$\tau \cdot 10^3$ сек.	x, %	k сек.$^{-1}$	$\tau \cdot 10^3$ сек.	x, %	k сек.$^{-1}$
7	16,4% CO; 83,6% H_2O	3,03	20,2	7,5	2,79	52,8	27,9
	3,4% CO; 30,4% N_2 66,2% H_2O	2,98	24,7	9,5	2,84	54,0	27,4
8	16,4% CO; 83,6% H_2O	3,02	37,8	15,9	3,02	58,6	30,4
	3,2% CO; 28,5% N_2: 68,3% H_2O	3,03	36,1	14,9	2,86	58,0	30,3

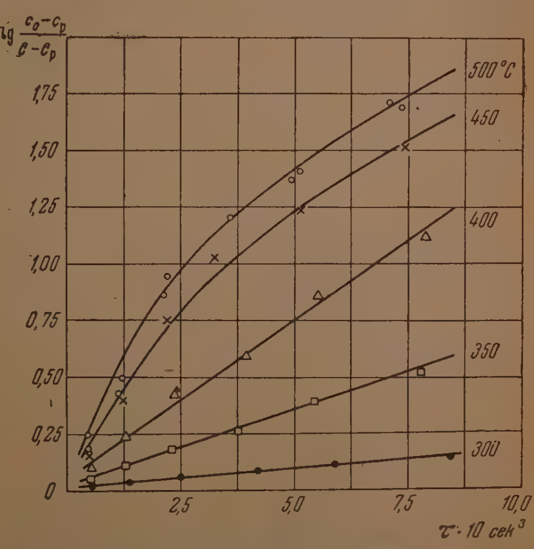


Рис. 3. Проверка кинетического уравнения. Опытные данные для трубки № 5а

Опытные данные по влиянию концентрации водяного пара показывают, что степень превращения и константа скорости процесса почти не зависят от концентрации водяного пара. Все это указывает на возмож-

ность применения уравнения (3) для расчета процесса конверсии окиси углерода.

Влияние линейной скорости потока на скорость реакции. При торможении реакции подводом реагентов

Таблица 3

Константа скорости процесса k при различных линейных скоростях потока в зависимости от температуры

Характеристика трубки	T°C	Длина трубки 50 мм				Длина трубки 100 мм			
		v м/сек.	$\tau\cdot10^2$ сек	x, %	k сек$^{-1}$	v м/сек.	$\tau\cdot10^2$ сек	x, %	k сек$^{-1}$
Трубка № 7 $L_1=50$ мм $L_2=100$ мм	300	3,04	1,64	9,8	6,3	5,92	1,69	10,1	6,1
	330	3,20	1,56	18,7	13,3	6,13	1,63	20,6	14,1
	360	3,16	1,58	39,8	32,6	6,22	1,61	41,6	33,7
	390	3,34	1,50	54,5	53,7	6,68	1,50	54,7	54,1
Трубка № 8 $L_1=50$ мм $L_2=100$ мм	300	3,00	1,67	25,0	17,1	6,32	1,58	20,1	14,5
	330	3,03	1,65	32,1	23,7	6,02	1,66	24,0	24,0
	360	3,23	1,55	41,8	35,6	6,26	1,60	34,4	34,4

к омываемой поверхности катализатора должно наблюдаться увеличение константы скорости процесса с увеличением линейной скорости потока реагентов. Опытные данные, приведенные в табл. 3, показывают, что в пределах 300—390° С внешняя диффузия не тормозит процесс конверсии окиси углерода.

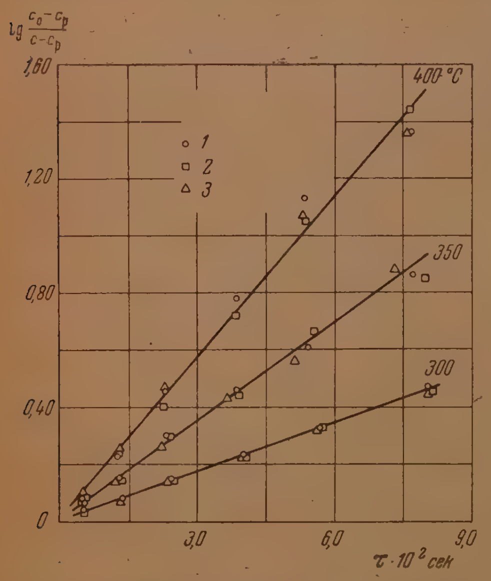


Рис. 4. Проверка кинетического уравнения. Опытные данные трубки № 1. Исходная смесь: 1 — 12% CO + 88% H_2O; 2 — 24% CO + 76% H_2O; 3 — 40% CO + 60% H_2O

Влияние толщины стенок и пористости катализатора. Анализ уравнения (4) показывает, что в кинетической области (когда N_1 мало) константа скорости процесса равна:

$$k = \frac{1 + K_p}{R_1^2} N_1 (R_2^2 - R_1^2). \quad (8)$$

Следовательно, при одинаковой длине (300 мм) и пористости трубок катализатора константа скорости процесса будет прямо пропорциональна весу катализатора в случае отсутствия диффузионного торможения. В табл. 4 приведены константы скорости, рассчитанные на единицу веса исходного катализатора, для трубок с различной толщиной и пористостью стенок. Из табл. 4 видно, что k сек$^{-1}$/Г растет с уменьшением толщины стенок капилляра и с увеличением их пористости. Эта зависимость проявляется

особенно резко при повышенных температурах. Следовательно, в процессе конверсии окиси углерода диффузионные факторы играют значительную роль.

В л и я н и е т е м п е р а т у р ы н а с к о р о с т ь р е а к ц и и. Как известно [6, 8, 9], температурная зависимость константы скорости реакций, тормозящихся подводом реагентов, не подчиняется уравнению

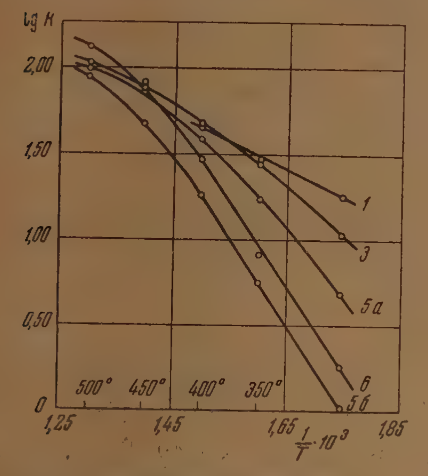


Рис. 5. Температурная зависимость константы скорости процесса. *1*, *3*, *5а*, *5б*; *6* — номера катализационных трубок

Рис. 6. Температурная зависимость константы скорости процесса: *1* — трубка № 3; *2* — трубка № 4; *3* — константа скорости процесса для трубки № 3 в кинетической области

Аррениуса — Вант-Гоффа. Для исследованной реакции это положение хорошо иллюстрируется рис. 5, где изображена зависимость $\lg k$ от обратной температуры. Энергия активации процесса падает с увеличением температуры и толщины стенки капилляра и растет с увеличением пористости катализатора и с уменьшением его активности (*5б*).

На рис. 6 дана зависимость $\lg k - \frac{1}{T}$ для опытных значений k, полученных на трубках № 3 и 4 (*1* и *2*), и для значений k, рассчитанных по уравнению (8) для трубки № 3 (*3*). Опытные значения k значительно ниже тех, которые наблюдались бы при отсутствии диффузионного торможения. Константа скорости процесса в кинетической области подчиняется уравнению Аррениуса — Вант-Гоффа.

Таким образом, экспериментальный материал ясно указывает на наличие внутридиффузионного торможения в реакции конверсии окиси углерода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее было показано [6], что из кинетических опытных данных для мономолекулярной реакции, протекающей на пористом катализаторе, можно определить константу скорости реакции на поверхности N_1 и при известных соотношениях $\frac{D_1^*}{D_2^*}$ и $\frac{b_1}{b_2}$ можно найти значения этих величин. При этом точность вычисляемых значений указанных величин будет определяться точностью нахождения параметра реакции p_1, которая, в свою очередь, зависит от точности в определении константы скорости процесса k по уравнению (3) для трех трубок с различной толщиной стенок, но с одинаковой пористостью катализатора. Полученный экспериментальный материал с обычной для ки-

Таблица 4

Влияние толщины и пористости стенки капилляра из катализатора на константу скорости процесса, отнесенную к 1 г исходного катализатора (Fe_2O_3), при различных температурах*

T °C	300			350			400			450			500	
№ трубок \ c_0 %	12	24	36	12	24	36	12	24	36	12	24	36	12	24
	Константа скорости процесса k сек$^{-1}$/г													
1	0,09	0,09	0,09	0,15	0,13	0,14	0,23	0,22	0,22	—	—	—	—	—
3	0,32	0,28	0,27	0,74	0,69	0,72	1,27	1,22	1,20	2,06	2,02	1,99	3,10	2,88
4	—	0,29	—	—	0,83	—	—	1,77	—	—	3,30	—	—	4,18
5-а	0,35	0,33	0,32	1,27	1,18	1,15	2,71	2,67	2,60	5,39	5,32	—	7,20	6,90
6	0,34	—	—	1,50	1,25	1,21	4,74	4,49	4,21	12,3	12,0	11,5	18,9	—

* Константа скорости процесса при температурах выше 400 °С, когда уравнение (3) не оправдывается, рассчитывалась по данным начальной стадии реакции; при степенях превращения не выше 50% по тангенсу угла наклона кривой $\lg \frac{c_0 - c_p}{c - c_p} - \tau$.

Таблица 5

Константа скорости внешней диффузии b_1 и величина внешнедиффузионного торможения η в зависимости от температуры для различных составов исходной парогазовой смеси

T °C	300			350			400			450			500	
c_0 %	12	24	36	12	24	36	12	24	36	12	24	36	12	24
k сек$^{-1}$	12,0	10,8	10,4	28,1	26,2	27,3	48,3	46,3	45,8	78,6	77,2	75,7	110	110
D_1—смесь	0,77	0,86	0,93	0,97	1,11	1,24	1,19	1,38	1,54	1,32	1,55	1,79	1,53	1,74
b_1 см/сек	15,6	17,4	18,9	19,7	22,6	25,3	24,1	28,1	31,3	26,9	31,5	36,3	31,2	35,4
$\frac{p_1}{V_2}\Phi(p_1R)$	1,83	2,03	2,13	0,77	0,84	0,81	0,45	0,48	0,49	0,28	0,29	0,30	0,19	0,21
η %	3,5	2,8	2,4	6,5	5,2	4,9	9,0	7,3	6,6	13,1	11,0	9,1	17,0	13,9

нетических измерений в гетерогенно-каталитических реакциях точностью не позволяет воспользоваться для определения p_1 предложенным ранее [6] уравнением:

$$\frac{\frac{1}{k'}-\frac{1}{k''}}{\frac{1}{k'}-\frac{1}{k'''}}=\frac{\Phi'(p_1R)-\Phi''(p_1R)}{\Phi'(p_1R)-\Phi'''(p_1R)}=\Phi(p_1R), \quad (9)$$

так как для данного катализатора значения левой части уравнения (9) попадают на плоский участок кривой

$$\Phi(p_1R)-p_1.$$

Поэтому в настоящей работе определение p_1 проводилось более простым способом из опытных данных для двух трубок. Для этого предварительно рассчитывается константа скорости внешней диффузии b_1.

Роль внешней диффузии. Константа скорости внешней диффузии для окиси углерода рассчитывалась на основании теории подобия

$$b_1=\frac{NuD_1}{d}, \quad (10)$$

где Nu — критерий Нуссельта (в условиях опыта $Nu_0 = 3{,}659$); D_1 — коэффициент диффузии окиси углерода; d — определяющий размер (в данном случае внутренний диаметр катализационной трубки $d = 2\ R_1$). Коэффициент диффузии окиси углерода в реакционной смеси рассчитывался по формуле, приведенной в [11], а коэффициент диффузии в бинарной смеси — по формуле Арнольда [12].

Так как состав смеси меняется по длине трубки, расчет D_1 в смеси проведен для средней части трубки. Результаты расчета $D_{1-\text{смесь}}$ в зависимости от концентрации окиси углерода в исходной смеси и от температуры приведены в табл. 5.

При отсутствии внешнедиффузионного торможения константа скорости процесса будет определяться значением параметра $\frac{p_1}{N_1}\Phi(p_1R)$ в уравнении (4). Разность между константами скоростей, рассчитанной по указанному параметру и опытной, отнесенная к рассчитанной константе скорости процесса, является мерой внешнедиффузионного торможения

$$\frac{k_{\text{рассч.}}-k_{\text{опыт}}}{k_{\text{рассч.}}}=\frac{1}{1+\frac{b_1}{N_1}p_1\frac{\Phi(p_1R)}{1+K_p\frac{b_1}{b_2}}}=\eta. \quad (11)$$

Эта величина в процентах приведена в табл. 5. Она растет с повышением температуры, но даже при 500° С для данного катализатора составляет менее 20%.

Таким образом, в процессе конверсии окиси углерода на активной окиси железа торможение реакции подводом реагентов к омываемой поверхности незначительно, что и было обнаружено в опытах по влиянию линейной скорости потока. В производственных условиях вследствие значительной турбулентности газового потока влияние внешней диффузии будет меньше, чем в описанном случае. Это заключение подтверждается опытными данными [5].

Роль внутренней диффузии. Чтобы оценить относительное влияние внутренней диффузии на скорость процесса, нужно знать константу скорости реакции на поверхности. Для ее определения поступаем следующим образом.

Выше было показано, что относительное влияние внешней диффузии

на скорость процесса мало. Поэтому можно пренебречь 1-м слагаемым знаменателя уравнения (4). Тогда

$$k = \frac{2}{R_1} \frac{N_1}{p_1} \frac{1 + K_p}{\Phi(p_1 R)}. \tag{12}$$

Имея опытные данные для двух трубок катализатора с разными R_2 при прочих равных условиях, находим графическим путем p_1 из соотношения:

$$\frac{k' R_1'}{k'' R_1''} = \frac{\Phi''(p_1 R)}{\Phi'(p_1 R)}, \tag{13}$$

аналогично тому, как это было показано ранее [6]. Затем рассчитывается N_1 из уравнения (12) и D_1 * из равенства (5) при допущении $\frac{D_1^*}{D_2^*} = 1$.

Результаты расчета некоторых опытных данных для трубок с пористостью катализатора 39% приведены в табл. 6. При 450° С расчет N_1 производился с учетом и без учета влияния внешней диффузии (цифры в скобках). По данным табл. 6 была рассчитана степень использования внутренней поверхности катализатора ζ; она равна отношению наблюдаемой константы скорости процесса к той, которая была бы при отсутствии внутридиффузионного торможения (кинетическая область).

Константа скорости процесса в кинетической области рассчитывалась по уравнению (8). Величина $1-\zeta$ является мерой внутридиффузионного торможения.

На рис. 7 показана температурная зависимость степени использования внутренней поверхности катализатора для различных трубок. Здесь же приведены данные по изменению глубины эффективно работающего слоя с температурой.

Глубина эффективно работающего слоя вычислялась по приближенной формуле для мономолекулярной реакции

$$\xi = \sqrt{\frac{D_1^*}{N_1}}. \tag{14}$$

Аналогично описанному произведен расчет опытных данных для трубок с пористостью катализатора 44% (табл. 7).

Таблица 6

Константа скорости реакции на поверхности N_1 и эффективный коэффициент диффузии D_1* при различных составах исходной парогазовой смеси в зависимости от температуры для катализатора в виде трубок с пористостью 39% (средние значения для трубок № 1, № 3 и № 5а)

c_0	T °C										
	300			350			400			450	
	12	24	36	12	24	36	12	24	36	12	24
p_1 см⁻¹	2,18	2,19	2,13	4,53	4,61	4,37	6,87	7,02	6,75	11,5 (11,7)	11,7 (11,9)
N_1 сек⁻¹	0,78	0,72	0,69	3,18	3.01	2,92	8,49	8.43	7,98	25,5	25,5
D_1* см²/сек	0,16	0,14	0,14	0,16	0,15	0,16	0,19	0,19	0,19	0,22	0,21

Таблица 7

Константа скорости процесса k, константа скорости реакции на поверхности N_1, эффективный коэффициент диффузии D_1^* и степень использования внутренней поверхности ζ для трубок с пористостью катализатора 44%

№ трубок	°C	300	350	№ трубок	°C	300	350
2	k сек$^{-1}$ опыт	15,5	31,4	2 и 4	D_1^* см²/сек	0,16	0,18
4	k сек$^{-1}$ опыт	10,2	29,1	2	ζ %	37,9	17,0
2 и 4	p_1 см	2,12	4,22	4	ζ %	77,8	49,0
2 и 4	N_1 сек$^{-1}$	0,08	3,08	2 и 4	ξ см	0,48	0,24

Для термически дезактивированного катализатора (табл. 8) расчет p_1 производился по формуле:

$$\frac{\Phi(p_1 R)}{p_1} = \frac{2D_1^*}{kR_1} \tag{15}$$

по известным значениям D_1^*. Значения D_1^* были взяты для трубки № 5а, отличие которой от трубки № 5б заключалось только в активности катализатора.

Анализ приведенных результатов показывает, что температурная зависимость константы скорости реакции на поверхности N_1 отвечает уравнению Аррениуса — Вант-Гоффа с кажущейся энергией активации 22—24 ккал/моль. Учитывая это обстоятельство и то, что N_1 является функцией констант скоростей адсорбции, химического взаимодействия в адсорбированном состоянии и десорбции [6, 13], следует заключить о лимитировании скорости реакции на поверхности одной какой-либо стадией (адсорбцией, химическим взаимодействием или десорбцией).

Для решения последнего вопроса нужны более детальные исследования.

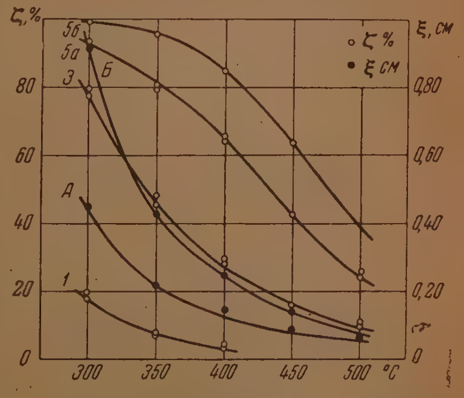


Рис. 7. Степень использования внутренней поверхности и эффективная глубина зоны реакции в зависимости от температуры для различных трубок, изготовленных из катализатора: *1*, *3*, *5а*, *5б* — номера трубок; *А* и *Б* — эффективная глубина зоны реакции для активного и термически дезактивированного катализатора

Степень использования внутренней поверхности и глубина эффективно работающего слоя растут с уменьшением активности и с увеличением пористости катализатора. С повышением температуры обе величины падают. Так как катализатор работает только при подводе реагентов к нему, то степень использования внутренней поверхности никогда не достигает 100%, а асимптотически приближается к этой величине (кривые *5а* и *5б* на рис. 7). Интересно отметить, что расхождение между константами скоростей процесса в кинетической области и опытной не превышает 10% только в случае, когда толщина стенки капилляра из катализатора приблизительно вдвое меньше глубины эффективно работающего слоя.

Эффективный коэффициент диффузии, рассчитанный из кинетических данных описанным способом, почти в 4 раза больше определенного непосредственно.

Коэффициент диффузии окиси углерода в смеси с водородом внутри спрессованного порошка окиси железа определялся в нашей лаборатории одним из авторов совместно с Н. Ф. Болеславской по методу диафрагм [14]. Для порошка окиси железа с пористостью 38,5% коэффициент диффузии окиси углерода при 20°С=0,014 см²/сек, а для пористости 50,2% —0,028 см²/сек. Коэффициент диффузии линейно зависит от пористости.

Принимая температурный коэффициент $D_1^* = 1{,}8$, эффективный коэффициент диффузии при 300°С для пористости ~39% должен быть равен 0,035 см²/сек.

Значительное расхождение между значениями D_1^*, рассчитанными из кинетических данных и определенными непосредственно, объясняется, на наш взгляд, следующими причинами.

Опытное определение коэффициента диффузии основано на измерении количества газа, прошедшего через пористую мембрану. В этом случае диффузионный поток идет только по сквозным порам. В условиях реакции диффузионный поток в катализаторе идет как по сквозным, так и по замкнутым порам.

Таблица 8

Константа скорости процесса k и константа скорости реакции на поверхности N_1 для трубки № 5б при различных температурах

Параметр	T °C			
	300	350	400	450
k сек$^{-1}$·опыт	1,1	5,6	18,6	47,8
D_1^* см²/сек	0,14	0,16	0,19	0,22
p_1 см$^{-1}$	1,09	2,38	4,26	7,48
N_1 сек$^{-1}$	0,16	0,85	3,17	10,9

Кроме того, в процессе реакции меняется структура катализатора по сравнению с исходной окисью железа, что может привести к изменению скорости диффузионного потока.

ВЫВОДЫ

1. Исследована роль диффузионных процессов в реакции конверсии окиси углерода с водяным паром на железо-окисном катализаторе.

2. Показано, что в пределах 300—400° С и при отсутствии продуктов реакции в исходной смеси процесс конверсии окиси углерода удовлетворительно описывается кинетическим уравнением 1-го порядка.

При более высоких температурах наблюдаются отклонения от этого уравнения.

3. Выяснено, что торможение реакции подводом реагентов к омываемой поверхности (внешняя диффузия) незначительно и при 400° С не превышает 10% для исследованного катализатора.

4. На основании расчета степени использования внутренней поверхности показано, что в процессе конверсии окиси углерода на активных окислах железа внутридиффузионное торможение играет значительную роль, особенно при температурах выше 350°С.

5. Температурная зависимость константы скорости реакции на поверхности подчиняется уравнению Аррениуса — Вант-Гоффа.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила 14.VII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ройтер, С. С. Гаухман, Н. П. Писаржевская и Т. М. Гвалия, Журн. прикл. химии, 13, 439, 1945.
2. В. Ф. Саксин, Исследование кинетики реакции конверсии окиси углерода, Диссертация, 1948.
3. Н. В. Кулькова и М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 23, 695, 1949.
4. R. Rigamonti e. N. Agliardi, Chim. e l'industr., 29, 145, 1947.
5. F. G. Laupichler, Ind. Eng. Chem., 30, 578, 1938.
6. К. Н. Белоногов, Б. И. Попов, Журн. физ. химии, 29, 1187, 1955.
7. Л. А. Вулис, Исследование процессов горения натурального топлива, Госэнергоиздат, М.—Л., 1948, стр. 132
8. С. Я. Пшежецкий, Журн. физ. химии, 21, 1009, 1947.
9. Г. К. Боресков, Проблемы кинетики и катализа, 6, 404, 1949.
10. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд-во АН СССР, М., 1947.
11. O. A. Hougen a. K. M. Watson, Chemical Prozess Principles, p. III. Kinetis and Catalysis, John Willey a. Sons, N. Y., 1948, 977.
12. J. H. Arnold, Ind. Eng. Chem., 22, 1091, 1930.
13. Б. И. Попов, Исследование роли процессов переноса вещества в реакции конверсии окиси углерода, Диссертация, ИХТИ, 1951.
14. В. А. Ройтер, Г. П. Корнейчук, М. Г. Леперсон, Н. А. Стукановская и Б. И. Толчина, Журн. физ. химии, 24, 459, 1950.

ЗАВИСИМОСТЬ ПРЕДЕЛЬНОГО ПЕРЕСЫЩЕНИЯ СОЛЕЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И УСТОЙЧИВОСТЬ РАСТВОРОВ

С. В. Горбачев и А. В. Шлыков

Численная величина предельного пересыщения —Δc при различных температурах находилась для водных растворов следующих солей: KNO_3, KCl, KBr, K_2SO_4, $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$, KJO_3 и $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.

Очистка растворов указанных солей от дисперсных и растворенных примесей осуществлялась в основном по методике, указанной в предыдущих сообщениях [1,2].

Небольшое изменение методики при очистке растворов хлористого и бромистого калия заключалось в следующем. К осадкам солей KCl и KBr, полученным после первой перекристаллизации, добавлялось такое количество воды, чтобы получающиеся растворы были примерно насыщенными. Эти растворы насыщались хлористым или бромистым водородом, в результате чего получались осадки KCl и KBr. Хлористый водород получался в аппарате Киппа из прессованных кубиков NH_4Cl и концентрированной H_2SO_4. Для удаления мышьяка хлористый водород пропускался через насыщенный раствор $SnCl_2$.

Бромистый водород получался при взаимодействии красного фосфора, суспендированного в небольшом количестве воды, и жидкого брома. «Бромистый водород очищался пропусканием его через смесь асбестового волокна с влажным красным фосфором. Удаление HCl и HBr из осадков солей достигалось их нагреванием до 600—700° С. Дальнейшая очистка солей после их двукратной перекристаллизации и промывки осадков небольшим количеством ледяной воды производилась так, как указано в сообщении [1].

Очистка растворов $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$, KJO_3 и $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ проводилась так же, как и очистка растворов KNO_3 [1]. Контроль найденных численных значений предельных концентраций—c (в г-мол./кг) для 30°С во всех случаях осуществлялся применением более совершенной очистки растворов [2].

Растворы KCl, KBr и K_2SO_4, полученные после ультрафильтрации, упаривались досуха в платиновой чашке и нагревались до плавления вместо нагревания их в вакуум-сушилке, как указано в сообщении [2].

Растворы $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ультрафильтрации не подвергались.

Предельные концентрации — c определены через каждые 10° С для KNO_3, KCl, KBr, K_2SO_4 и $K_2Cr_2O_7$, соответственно в следующих пределах температур: 0—50, 0—40, 0—60, 0—10 и 0—10° С. Для опытного определения предельной концентрации c готовились ампулы [1] с содержанием соли в растворе, отвечающим ее растворимости при 20, 30, 40, ...,100° С. На каждую концентрацию отвечающую растворимости соли при 20, 30, 40,..., 100° С, изготовлялось по 100 ампул.

Определение температуры кристаллизации производилось путем медленного охлаждения ампул с раствором до начала его кристаллизации. Ампулы, кристаллизующиеся при наиболее низких температурах, отбирались и подвергались тренировке [1, 3]. Таких отобранных и вытренированных ампул обычно было 3—5 шт. По найденным наиболее низким средним температурам кристаллизации вычислялась, с помощью линейной интерполяции, чаще всего в пределах 10° С, предельная концентрация c, отвечающая тем температурам, которые указаны выше. Средняя температура кристаллизации (из 50 измерений) отобранных и вытренированных ампул, а также вычисленные предельные концентрации c и максимальные переохлаждения Δt указаны в таблице.

Правильность вычисленных предельных концентраций (табл.) проверялась изготовлением по 150 ампул на каждую концентрацию c, из которых, как правило, удавалось отобрать и вытренировать 8—10 ампул, кристаллизующихся при наиболее низких температурах.

Средние температуры кристаллизации (из 50 измерений), абсолютные и относительные предельные пересыщения, максимальные переохлаждения для солей KNO_3, KCl, KBr, K_2SO_4, $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$ и KJO_3 приведены в таблице *.

Предельные концентрации для растворов $KBrO_3$ и KJO_3 находились также путем отбора и тренировки ампул, кристаллизующихся при наиболее низких температурах, содержащих растворы этих солей с концентрацией, соответствующей их растворимости при 60 и 80° C.

Например, ампулы, содержащие $KBrO_3$ с концентрацией 1,36 г-мол/кг, соответствующей растворимости этой соли при 60° C, удалось охладить до средней температуры 12,1° C; следовательно, предельная концентрация при температуре 12,1° C будет 1,36 г-мол/кг. Растворимость $KBrO_3$ при 12,1° C находилась линейной интерполяцией в пределах 10,5—20° C. Интерполяция дала следующее значение растворимости $KBrO_3$, $c_0 =$ $= 0,33$ г-мол/кг. Таким же образом была найдена предельная концентрация для $KBrO_3$ при 32,1° C.

Величина Δc, приведенная в таблице, не зависит от той температуры, до которой первоначально были нагреты ампулы. Все ампулы опускались во внутренний сосуд термостата, температура которого была на 2—4° C выше, чем наиболее высокая температура кристаллизации соли, наблюдавшаяся на опыте. Количество воды во внутреннем сосуде термостата во всех опытах было постоянным и равным двум литрам. Все численные величины предельного пересыщения для разных температур, указанных в таблице, определены для разности между средней температурой кристаллизации соли из ее пересыщенного раствора в ампулах и температурой внешнего термостата в 10° C [3]. Интервал температур, в котором шел процесс кристаллизации KNO_3 из его пересыщенного раствора, во всех случаях не превышал 1,3° C; для растворов KCl, KBr, $K_2Cr_2O_7$ этот интервал был не более чем 2,4—3,0° C. Интервал температур, в котором шел процесс кристаллизации, определялся как разница между наиболее высокой и наиболее низкой температурой кристаллизации, наблюдавшейся на опыте.

Таким образом, эти соли кристаллизуются в достаточно узком интервале температур, и мы можем говорить о резкой границе метастабильности. Однако, как показал опыт, $KBrO_3$ и KJO_3 не обладают резкой границей метастабильности при их кристаллизации из водных растворов. Процесс кристаллизации $KBrO_3$ и KJO_3 протекал соответственно в интервалах 5,9 и 6,5° C. Более совершенная методика очистки водных растворов $KBrO_3$ и KJO_3 от дисперсных и растворенных примесей с применением ультрафильтрации не привела ни к сужению интервала кристаллизации, ни к его понижению. Что же касается $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, то раствор этой соли, содержащий 1—2% воды, удалось охладить до —10° C и сохранить его в течение двух месяцев без всяких следов кристаллизации. Такая концентрация этой соли отвечает примерно составу ее кристаллогидрата $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Отсюда следует, что из чистых водных растворов $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ не способен кристаллизоваться самопроизвольно.

Температура t_0°, соответствующая концентрации c для насыщенных водных растворов солей, за исключением $KBrO_3$ и KJO_3, указанная в таблице, находилась путем линейной интерполяции. Интерполяция для указанных солей в интервале 10° C вполне допустима, так как в таком интервале можно принять без большой погрешности, что растворимость изменяется линейно с температурой.

В первом столбце таблицы дана средняя из 50 измерений температура кристаллизации t° ампул с предельной концентрацией соли c в растворе.

* Данные по растворимости взяты из справочника Landolt B"rnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

Максимальное переохлаждение Δt водных растворов для каждой соли оказывается постоянным. Постоянство Δt указывает на то, что возможность образования кристаллических зародышей в пересыщенном растворе определяется в первую очередь энергией молекул (ионов), находящихся в растворе.

Величина максимального переохлаждения Δt непосредственно связана с значением абсолютного предельного пересыщения Δc, однако численная величина предельного пересыщения изменяется с ростом температуры, в то время как величина Δt во всех исследованных случаях остается постоянной. Как увеличение, так и уменьшение абсолютного пересыщения Δc с повышением температуры происходят закономерно и следуют за растворимостью соли с ростом температуры. Так как предельная концентрация c, связанная с растворимостью соли c_0 (в г-мол/кг), растет более медленно, чем растворимость соли с ростом температуры, то понятно, что относительное предельное пересыщение ρ должно понижаться с повышением температуры кристаллизации соли из ее раствора. Если по данным таблицы построить кривые, дающие зависимость предельной концентрации соли в ее водном растворе от температуры, то они будут совпадать с кривыми растворимости, если последние сдвинуть на величину максимального переохлаждения раствора Δt, указанного в таблице. Сравнение предельной концентрации $c = 5,64$ г-мол/кг, найденной Яффе [4] при 20° С для водных растворов KNO_3, с величиной $c = 6,57$ г-мол/кг, найденной нами, говорит о том, что этим автором не было достигнуто полное удаление дисперсных примесей из растворов KNO_3 и, следовательно, им не наблюдалась самопроизвольная кристаллизация этой соли из ее раствора. Поэтому и время устойчивости отдельных ампул (78 дней) оказалось столь незначительным. Неправдоподобность величин метастабильных пересыщений для некоторых солей, найденных В. М. Фишером [5], следует из сравнения его данных с нашими. Например, при 0° С предельная концентрация $K_2Cr_2O_7$ равна 2,76 г-мол/кг, в то время как предельная концентрация, по данным В. М. Фишера, будет 0,27 г-мол/кг, т. е. величина примерно в 10 раз меньшая.

По данным Гопала [6], в пределах температур 50—70° С переохлаждение водных растворов K_2SO_4 составляет всего 27° С. По нашим данным, переохлаждение водных растворов K_2SO_4 достигает 87° С. Несравнимы с нашими данными и величины абсолютных пересыщений Δc, найденные М. В. Товбиным и С. Н. Красновой [7]. Например, при 20° С авторы полагают Δc (г-мол/л) солей: KNO_3, KCl, KBr, соответственно равными 0,99; 0,39; 0,25. Наши значения абсолютных предельных пересыщений (в г-мол/кг) при 20° С этих солей соответственно равны: 3,14; 1,65; 0,57. Абсолютные предельные пересыщения, найденные нами, в 2—3 раза больше указанных М. В. Товбиным и С. Н. Красновой. Они приводят абсолютное предельное пересыщение для 20° С таких солей, как K_2SO_2 и $K_2Cr_2O_7$. Численную величину предельного пересыщения указанных солей определить опытным путем очень трудно. Это объясняется не только отсутствием данных о растворимости ($K_2Cr_2O_7$) при температурах более высоких, чем 100° С, но еще в большей мере тем, что надо будет готовить ампулы с концентрацией K_2SO_4 и $K_2Cr_2O_7$, отвечающей их растворимости при температурах порядка 110—120° С. Проведенное сравнение опытных данных подтверждает необходимость отбора ампул при определении предельного пересыщения.

Выделение из водных растворов осадков KNO_3, $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$ и KJO_3 протекало с весьма различной скоростью. Например, выделение KNO_3 из его раствора заканчивалось в течение одного-двух часов от начала появления видимых кристаллов, в то время как процесс выделения $K_2Cr_2O_7$ заканчивается примерно за 1—2 мин. Выделение $KBrO_3$ и KJO_3 из растворов заканчивалось за 10—20 сек. При выделении из растворов KNO_3, $KBrO_3$, KJO_3, $K_2Cr_2O_7$ получались сростки, вероятно, чрез-

вычайно мелких кристаллов, кристаллографическую структуру которых нельзя было установить.

При выделении из растворов KCl, KBr, K_2SO_4 всегда и при всех температурах наблюдалось образование одного или, максимум, трех правильных монокристаллов, рост которых происходил весьма медленно. По визуальному наблюдению рост кристаллов KCl, KBr и K_2SO_4 заканчивался в течение 2—3 час. от начала появления видимых кристаллов, если не применялось перемешивание. Перемешивание вызывало раздробление монокристаллов, вследствие чего процесс выделения этих солей мог заканчиваться за несколько минут. Внешний вид монокристаллов соответствовал для KCl и KBr весьма правильному кубу, а для K_2SO_4 правильному ромбоэдру.

Найденная ранее зависимость предельной концентрации для водного раствора KNO_3 от изменения скорости охлаждения раствора [3] не может служить основанием для отрицания наличия границы метастабильности.

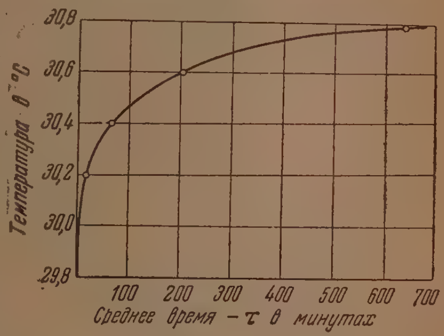


Рис. 1. Предельная концентрация KNO_3, $c = 8{,}78$ г-моль/кг

Наличие границы метастабильности подтверждается тем, что ниже некоторой предельной концентрации могут существовать пересыщенные растворы. Область существования пересыщенных растворов заключена между предельной концентрацией вещества в растворе и его растворимостью при данной температуре. Пересыщенные растворы в метастабильной области обладают различной устойчивостью в зависимости от пересыщения. Нижняя граница области соответствует насыщенным растворам, практически существующим неограниченно долгое время. Верхняя граница отвечает предельной концентрации, достижение которой вызывает мгновенную, самопроизвольную кристаллизацию растворенного вещества.

Время τ (в минутах), необходимое для начала кристаллизации, в зависимости от температуры ампул, содержащих водный раствор азотнокислого калия с предельной концентрацией $c = 8{,}78$ г-мол/кг и кристаллизующихся при средней температуре 30,0° С, находилось следующим образом. Десять ампул с раствором KNO_3, кристаллизующихся в наиболее узком интервале температур (29,6—30,5° С), нагревались в водяной бане до 100° С, встряхивались и опускались в термостат емкостью в 20 литров, настроенный последовательно на температуры: 29,6; 29,8; 30,0; 30,2; 30,4; 30,6; 30,8° С, и наблюдалось время, необходимое для начала кристаллизации соли из раствора. На каждую вышеуказанную температуру было произведено по 50 измерений. Время τ, необходимое для начала кристаллизации, вычислялось как среднее арифметическое из 50 измерений для каждой ампулы в отдельности. Зависимость времени τ от температуры пересыщенного раствора KNO_3 представлена на рис. 1. Точно таким же путем было найдено время, необходимое для начала кристаллизации в зависимости от температуры термостата, для ампул, содержащих раствор бромистого калия с концентрацией $c = 6{,}48$ г-мол/кг и кристаллизующегося при средней температуре 30,0° С. В этом случае термостат последовательно настраивался на следующие температуры: 28,9; 29,4; 29,8; 30,2; 30,6° С. Зависимость времени τ от температуры пересыщенного раствора KBr представлена на рис. 2. Разброс отдельных значений τ для одной и той же температуры очень мал, если температура термостата близка к нижней температуре кристаллизации ампул. С повышением тем-

пературы термостата увеличивается разница между его температурой и нижней температурой кристаллизации соли из ее раствора, находящегося в ампуле, а вместе с этим сильно растет разброс отдельных значений τ. Значение τ для ампул с раствором KNO_3, находящихся в термостате, температура которого 29,6° С, при всех 50 измерениях находилось в пределах 0,3—0,4 мин. При температуре термостата 30,0° С отдельные значения τ лежали в пределах от 0,3 до 6 мин., а при температуре термостата t = 30,6° С они находились в пределах от 0,6 до 300 мин. Значительно больший разброс отдельных значений τ наблюдается для ампул, содержащих раствор KBr.

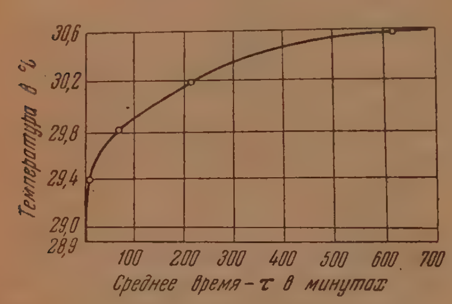


Рис. 2. Предельная концентрация KBr. c = 6,48 г-моль/кг

Попытка определить среднее время, необходимое для кристаллизации растворов KNO_3 с концентрацией c = 8,78 г-мол/кг при температуре 31,6° С, не привела к успеху, так как в 6 ампулах из 10 кристаллизация не наступала по истечении 10 суток. Для проверки нижней температуры кристаллизации незакристаллизовавшихся ампул опыт при этой температуре (31,6° С) был повторен. После 10 суток в повторном опыте не закристаллизовалось 7 ампул из 10. Затем от термостата был отключен нагреватель, и так как температура помещения, где находился термостат, была примерно равна 20° С, то начался медленный процесс охлаждения незакристаллизовавшихся ампул. В таких условиях охлаждения нижняя температура, при которой начинался процесс кристаллизации во всех 7 ампулах, находилась в пределах 29,6—29,8° С. Такой же опыт был проделан с ампулами, содержащими раствор KBr с концентрацией c=6,48 г-мол/кг и кристаллизующимися при средней температуре 30,0° С. По истечении 10 суток из 10 ампул, содержащих раствор KBr, не закристаллизовалось при температуре 31,6° С — 6. Охлаждением термостата, как и в первом случае, найдено, что нижняя температура кристаллизации этих 6 ампул находилась в пределах 28,9—29,2° С. Опыты с ампулами, содержащими раствор $K_2Cr_2O_7$ с концентрацией c = 2,62 г-мол/кг и раствор K_2SO_4 с концентрацией c = 1,26 г-мол/кг, показали, что их можно сохранить при 0° С, по крайней мере, в течение 24 час., без всяких следов кристаллизации. Переохладить эти ампулы ниже — 3° С не удалось. Ампулы, содержащие раствор KCl с концентрацией c = 6,61 г-мол/кг и кристаллизующиеся при средней температуре 30,0° С, опущенные в термостат с температурой 32,0° С, не кристаллизовались в течение 15 суток. Нижняя температура кристаллизации ампул с раствором KCl была 28,9—29,2° С. Таким образом, процесс самопроизвольной кристаллизации из пересыщенных растворов за небольшие промежутки времени (8—10 час.) возможен только при незначительном уменьшении (1—2° С) его максимального переохлаждения. Самопроизвольное возникновение кристаллических зародышей, как это следует из опытов по определению устойчивости пересыщенных растворов, зависит, главным образом, от условий отдачи энергии зародышем фазообразующей среде. Существование пересыщенных растворов, как следует из наших опытов, объясняется тем, что при малых пересыщениях, соответствующих малым переохлаждениям, не обеспечивается в должной мере отвод избыточной энергии от зоны флюктуативного уплотнения, и возникновение кристаллических зародышей сильно замедляется. Избыточная энергия возникающих «кристаллических зародышей» связана с очень малой величиной их

размеров, и они легко после своего зарождения распадаются. Скорость образования зародышей при небольших пересыщениях исчезающе мала и пересыщенный раствор практически может существовать неограниченно долгое время. Казалось бы, что граница метастабильности для пересыщенных растворов определяется значением тех пересыщений, выше которых

Соль	t °C	Растворимость c_0 в г-мол/кг	Средняя температура кристаллизации ампул с концентрацией c_0	Максимальное переохлаждение ампул с концентрацией c_0	Вычисленная предельная концентрация c в г-мол/кг	Абсолютное пересыщение $\Delta = c - c_0$ г-мол/кг	Предельное относительное пересыщение $\rho = \frac{c - c_0}{c_0}$
KNO_3	20,0	3,14	− 1,0	21,0	3,28	1,98	1,52
	30,0	4,55	+ 8,9	21,1	4,75	2,62	1,23
	40,0	6,35	+18,9	21,1	6,59	3,45	1,10
	50,0	8,49	+28,8	21,2	8,78	4,23	0,93
	60,0	10,93	+38,8	21,2	11,26	4,91	0,77
	70,0	13,66	+48,9	21,1	13,99	5,50	0,65
	80,0	16,70	—	—	—	—	—
KCl	40,0	5,40	—	—	—	—	—
	50,0	5,78	6,7	43,3	5,53	1,70	0,44
	60,0	6,11	16,6	43,4	5,89	1,70	0,41
	70,0	6,49	26,7	43,3	6,24	1,65	0,36
	80,0	6,85	36,7	43,3	6,61	1,60	0,32
	90,0	7,19	46,6	43,4	6,97	1,57	0,29
KBr	10,5	5,17	− 1,8	12,3	5,23	0,80	0,181
	20,0	5,46	+ 8,0	12,0	5,58	0,41	0,079
	30,0	5,93	+17,8	12,2	6,03	0,57	0,104
	40,0	6,39	+28,0	12,0	6,48	0,55	0,093
	50,0	6,82	+37,9	12,1	6,90	0,51	0,080
	60,0	7,22	+47,7	12,3	7,31	0,49	0,072
	80,0	8,01	67,7	12,3	7,70	0,48	0,066
	100,0	8,82	—	—	—	—	—
K_2SO_4	90,0	1,31	3,0	87,0	1,29	0,87	2,07
	100,0	1,38	13,0	87,0	1,36	0,83	1,57
	120,0	1,52	—	—	—	—	—
$K_2Cr_2O_7$	80,0	2,37	—	89,0	—	—	—
	90,0	2,80	1,0	89,0	2,76	2,60	16,25
	100,0	3,47	11,0	—	3,40	3,12	11,14
$KBrO_3$	—	0,33	12,1	47,9	1,36	1,03	3,12
	—	0,61	32,1	47,9	2,04	1,43	2,34
KJO_3	—	0,31	15,6	44,4	0,86	0,55	1,77
	—	0,58	35,5	44,5	1,16	0,58	1,00

скорость образования кристаллических зародышей переходит от бесконечно малых значений к измеримым. Однако в этом случае граница становится неопределенной и ее положение внутри метастабильной области будет зависеть от времени наблюдения. Граница метастабильности пересыщенных растворов должна определяться значением тех предельных концентраций, ниже которых становится возможным их существование.

Пересыщенные водные растворы солей принято рассматривать как ультрамикрогетерогенные системы [8, 9, 10], несмотря на то, что наличие гетерофазных флюктуаций вблизи температуры кристаллизации соли из ее пересыщенного раствора до сих пор экспериментально не установ-

лено [11]. Полагают, что в пересыщенных растворах, благодаря флюктуациям, одновременно возникают и распадаются ассоциации частиц растворенного вещества, причем эти ассоциации характеризуются наличием в них определенной упорядоченности в расположении частиц. Вероятность образования достаточно больших ассоциаций частиц растворенной соли возрастает с ростом переохлаждения и при достаточном переохлаждении они оказываются устойчивыми, способными вызвать кристаллизацию соли из ее пересыщенного раствора.

Такая трактовка растворов не может быть оправданной. Наличие микрокристалликов в сильно пересыщенных растворах неизбежно вызвало бы кристаллизацию и мы не могли бы получить более или менее устойчивые растворы с концентрацией, близкой к предельной.

Вышеприведенные опыты по устойчивости пересыщенных растворов HNO_3, KBr, $K_2Cr_2O_7$, K_2SO_4 и KCl находятся в противоречии с приведенной теорией пересыщенных растворов.

Процесс кристаллизации соли из ее раствора, по всей вероятности, начинается в том случае, когда флюктуативно возникшая группировка из частиц растворенной соли определенного размера становится устойчивой. Обычно такие флюктуативно возникшие группировки частиц называют зародышами кристаллов. Возможно, что такой зародыш не является весьма маленьким кристалликом, а обладает некоторыми промежуточными свойствами, присущими как жидкому, так и твердому состоянию вещества. В пользу этого предположения говорит тот факт, что многие кристаллические вещества могут при определенных условиях их выделения образовывать шарообразные агрегаты, не имеющие явно кристаллической структуры [12]. Поэтому можно предположить, что кристаллический зародыш образуется из флюктуативной группировки частиц, которая в начальный момент может быть и не строго кристаллической. Процесс образования кристаллического зародыша, очевидно, начинается с образования элементарной ячейки, вырастающей до кристалла значительных размеров. Появление элементарной ячейки и ее дальнейший рост должны быть обеспечены определенной скоростью отвода энергии от возникающего микрокристалла. Если отвод энергии от флюктуативной группировки будет происходить с большой скоростью, то образующаяся новая фаза может иметь не кристаллическую, а скрытокристаллическую или аморфную структуру.

ВЫВОДЫ

1. В случае самопроизвольной кристаллизации солей из их пересыщенных растворов среднее максимальное переохлаждение есть величина постоянная при заданных условиях охлаждения.

2. Относительное предельное пересыщение — ρ водных растворов KNO_3, KCl, KBr, $K_2Cr_2O_7$, K_2SO_4, $KBrO_3$ и KJO_3 понижается с ростом температуры. Понижение есть следствие большего прироста растворимости соли с повышением температуры, чем прирост предельной концентрации, для того же интервала температуры.

3. Кристаллизация солей $KBrO_3$ и KJO_3 из их пересыщенных растворов идет в значительном интервале температур (5,9 — 6,5° C) и пересыщенные растворы этих солей не обладают достаточно резко выраженной границей метастабильности.

4. Водные растворы $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ не способны кристаллизоваться самопроизвольно, при любых скоростях охлаждения до температур —10° C.

5. Верхняя граница метастабильной области пересыщенных растворов определяется значением тех предельных концентраций, достижение которых вызывает мгновенную кристаллизацию растворенного вещества. Нижняя граница метастабильной области соответствует насыщенным растворам, практически существующим безгранично долгое время.

6. Процесс самопроизвольной кристаллизации солей из пересыщенных растворов может протекать в небольшие промежутки времени только при небольшом увеличении (на 1—2° С) по сравнению с наиболее низкой температурой кристаллизации, наблюдающейся на опыте. При температурах больших на 2—3° С, чем наиболее низкая средняя температура кристаллизации соли из раствора, процесс кристаллизации практически не идет.

7. Устойчивость пересыщенных растворов KNO_3, KBr, KCl, K_2Cr_2O и K_2SO_4 с концентрацией, близкой к предельной, противоречит трактовке этих растворов, как микрогетерогенных систем.

8. Самопроизвольное возникновение кристаллических зародышей зависит, главным образом, от условий отдачи энергии зародышами фазообразующей среде.

Химико-технологический институт
Им. Д. И. Менделеева
Москва
Металлургический институт
Жданов

Поступила
3. VIII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Шлыков и С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 29, 607, 1955.
2. С. В. Горбачев и А. В. Шлыков, Журн. физ. химии, 29, 797, 1955.
3. А. В. Шлыков и С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 29, 1027, 1955.
4. G. Jaffe, Zs. phys. Chem., 43, 565, 1903.
5. В. М. Фишер, Исследования над пересыщенными растворами солей, Рига, 1913.
6. Rama Gopal, Journ. Indian Chem. Soc., 20, 183, 1943; 21, 103, 1944.
7. М. В. Товбин и С. Н. Краснова, Журн. физ. химии, 25, 161, 1951.
8. В. Д. Кузнецов и Е. В. Волочнева, Изв. Томского гос. университета, 79, вып. 2, 87, 1928.
9. Е. Познер, Журн. физ. химии, 13, 889, 1939.
10. Ф. К. Горский, ЖЭТФ, 18, 45, 1948.
11. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкости, 236, Изд-во АН СССР, 1945.
12. А. Б. Шехтер, С. З. Рогинский и С. В. Сахарова, Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 2, 205, 1948; 5, 194, 1946.

«МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ» МОДЕЛЬ В ПРИМЕНЕНИИ К МОЛЕКУЛЕ ХЛОРБЕНЗОЛА

Т. Н. Рекашева

За последние годы «металлическая» модель молекулы получила широкое распространение, главным образом при исследовании оптических свойств соединений, содержащих системы сопряженных простых и двойных связей. Для ряда подобных молекул (симметрические полиметиновые красители, полиены, а также некоторые ароматические соединения) на основе модели свободных электронов вычислены в удовлетворительном согласии с опытом частоты и силы осцилляторов, соответствующие наиболее длинноволновому переходу в поглощении.

В недавно опубликованной работе М. Г. Веселова и Т. Н. Рекашевой [1] было предложено усложнение «металлической» модели для учета индукционного влияния электроотрицательного атома—заместителя в молекулах с сопряженными связями, что дает возможность вычислять также дипольные моменты указанных соединений.

Авторы исходят из простейшей модели потенциального поля, т. е. рассматривают одномерный потенциальный ящик с бесконечно высокими стенками и с длиной, равной длине молекулы. Индукционное влияние электроотрицательного атома, оттягивающего на себя подвижные электроны молекулы, учитывается посредством введения прямоугольного углубления V_0 на дне потенциального ящика в той его части, где находится этот атом. Величина этого углубления принималась приблизительно равной половине электроотрицательности атома-заместителя по отношению к атому углерода.

При помощи такого усложнения были рассчитаны стационарные состояния π-электронов, а также вычислены в хорошем согласии с опытом дипольные моменты для трех молекул галоидных винилов.

В настоящей работе обобщенная таким образом «металлическая» модель используется для расчета молекулы несколько иного типа — хлорбензола, которая в отличие от галоидозамещенных этилена представляет собой циклическое соединение, содержащее разветвленные связи (рис. 1).

Мы полагаем, что шесть π-электронов бензольного кольца и один из p-электронов атома хлора могут свободно перемещаться по всем связям молекулы; при этом электроотрицательный атом хлора оттягивает эти электроны к себе, так что в результате создается дипольный момент, направленный вдоль связи C — Cl в направлении от атома хлора к атому углерода.

Индукционное влияние атома хлора, следуя упомянутой выше работе [1], мы учитываем посредством введения в потенциальный ящик углубления V_0 (рис. 1), величина которого принимается равной 0,080 ат. ед., т. е. приблизительно среднему арифметическому разностей энергий ионизации и энергий электронного сродства атомов углерода и хлора.

Полагая, что индукционное влияние атома хлора существенно не сказывается на длинах связей углерод — углерод в бензольном кольце, возьмем для них одинаковую длину l_1, равную 2,63 ат. ед. Длина связи C — Cl, обозначенная через l_2, равна 3,19 ат. ед. [2]. Обозначив через a_1

и a_2 линейные размеры атомов углерода и хлора соответственно, мы примем

$$a_1 = l_1 = 2{,}63 \text{ ат. ед.}$$

и

$$a_2 = 2l_2 - l_1 = 3{,}75 \text{ ат. ед.}$$

Тогда длина потенциального ящика

$$L = L_1 + L_2 + L_3 = 20{,}845 \text{ ат. ед.},$$

где

$$L_1 = a_2 = 3{,}75 \text{ ат. ед.},$$

$$L_2 = \frac{a_1}{2} = 1{,}315 \text{ ат. ед.}$$

и

$$L_3 = 6a_1 = 15{,}78 \text{ ат. ед.}$$

Начало координат выбираем в точке A, лежащей на продолжении связи C — Cl и отстоящей от атома хлора на расстоянии $\frac{a_2}{2}$ (рис. 1); при этом координатные оси XYZ располагаем таким образом, чтобы плоскость XY лежала в плоскости бензольного кольца, а ось X была направлена вдоль связи Cl — C. Линейную координату, выражающую расстояние от точки A вдоль связи Cl — C и далее от атома C вдоль периметра бензольного кольца, обозначим через s.

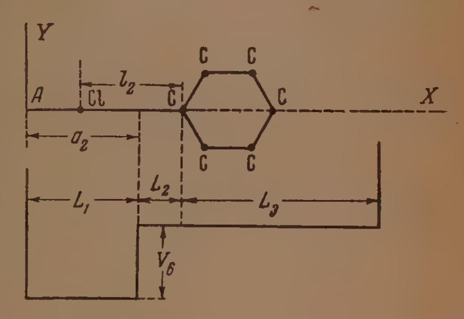


Рис. 1

Напишем уравнение Шредингера для свободных электронов в одномерном потенциальном ящике с углублением V_0:

$$\frac{d^2\psi}{ds^2} + (E + U)\psi = 0, \tag{1}$$

где

$$U = -V_0 \quad \text{для} \quad 0 \leqslant s \leqslant L_1$$

и

$$U = 0 \quad \text{для} \quad L_1 \leqslant s \leqslant L.$$

Искомые решения этого уравнения определяются отдельно для каждого из участков длины L_1, L_2 и L_3 (рис. 1) в следующем виде:

$$\psi = \begin{cases} C_1 \sin\beta s + B_1 \cos\beta s & \text{для } 0 \leqslant s \leqslant L_1, \quad (2) \\ C_2 \sin\alpha(s - L_1) + B_2 \cos\alpha(s - L_1) & \text{для } L_1 \leqslant s \leqslant L_1 + L_2, \\ C_3 \sin\alpha[s - (L_1 + L_2)] + B_3 \cos\alpha[s - (L_1 + L_2)] & \text{для } L_1 + L_2 \leqslant s \leqslant L, \end{cases}$$

здесь $\alpha \sqrt{2E}$ и $\beta = \sqrt{2(E + V_0)}$.

Волновые функции (2) и их первые производные должны удовлетворять граничному условию в точке $s = 0$ и условиям непрерывности в точках $s = L_1$ и $s = L_1 + L_2$. В точке разветвления $s = L_1 + L_2$ на про-

изводные волновых функций налагается следующее условие*

$$\frac{d\psi}{ds_{s=L_1+L_2-0}} + \frac{d\psi}{ds_{s=L_1+L_2+L_3-0}} = \frac{d\psi}{ds_{s=L_1+L_2+0}}. \qquad (3)$$

Использование условий непрерывности для волновых функций и их производных в граничных точках позволяет получить систему линейных уравнений для коэффициентов, входящих в выражение для волновых функций. Требование нулевых решений этой системы приводит к уравнению для определения возможных уровней энергии электронов. Используя свойства симметрии, можно понизить степень векового уравнения.

Элементом симметрии молекулы хлорбензола является плоскость симметрии XZ. Разделяя волновые функции на симметричные и антисимметричные по отношению к отражению в этой плоскости, заметим, что функции антисимметричные не будут удовлетворять условию непрерывности в точке $s = L_1 + L_2$. Таким образом мы оставляем лишь симметричные решения уравнения Шредингера, т. е. такие, для которых

$$\psi(s) = \psi(2L_1 + 2L_2 + L_3 - s) \qquad (4)$$

для

$$L_1 + L_2 \leqslant s \leqslant L_1 + L_2 + L_3.$$

Поэтому можно ограничиться рассмотрением только одной половины бензольного кольца и тем самым вместо системы, содержащей точку разветвления $s = L_1 + L_2$, рассматривать область изменения координаты s только от 0 до $L_1 + L_2 + \frac{L_3}{2}$. Тогда условия, налагаемые на производные волновых функций в точках $s = L_1 + L_2$ и $s = L_1 + L_2 + \frac{L_3}{2}$, будут иметь следующий вид:

$$\frac{d\psi}{ds_{s=L_1+L_2-0}} = 2\frac{d\psi}{ds_{s=L_1+L_2+0}}. \qquad (5)$$

$$\frac{d\psi}{ds}\Big|_{s=L_1+L_2+\frac{L_3}{2}} = 0 \qquad (6)$$

Использование (5) и (6) вместе с граничным условием, условиями непрерывности для волновых функций в точках $s = L_1$ и $s = L_1 + L_2$ и для производных в точке $s = L_1$, приводит сразу к следующему простому виду для искомых решений нашей задачи

$$\psi_n = \begin{cases} A_n \sin\beta_n s & \text{для } 0 \leqslant s \leqslant L_1 \\ A_n\left\{\sin\beta_n L_1 \cos\alpha_n (s - L_1) + \frac{\beta_n}{\alpha_n}\cos\beta_n L_1 \cdot \sin\alpha_n (s - L_1)\right\} & \text{для } L_1 \leqslant s \leqslant L_1 + L_2 \\ A_n q_n \left\{\sin\alpha_n [s - (L_1 + L_2)] + \operatorname{ctg}\frac{\alpha_n L_3}{2}\cos\alpha_n [s - (L_1 + L_2)]\right. & \text{для } L_1 + L_2 \leqslant s \leqslant L, \end{cases}$$

где

$$q_n = \frac{\frac{\beta_n}{\alpha_n}\cos\beta_n L_1 \cdot \cos\alpha_n L_2 - \sin\beta_n L_1 \cdot \sin\alpha_n L_2}{2}.$$

* Это условие строго обосновано недавно [3], хотя использовалось и ранее многими авторами по аналогии с законом разветвления токов.

Собственные значения энергии определяются уравнением

$$\frac{\beta_n}{\alpha_n}\operatorname{ctg}\beta_n L_1\left\{\cos\frac{\alpha_n L_3}{2}\cos\alpha_n L_2 - 2\sin\frac{\alpha_n L_3}{2}\sin\alpha_n L_2\right\} = \\ = \cos\frac{\alpha_n L_3}{2}\sin\alpha_n L_2 + 2\sin\frac{\alpha_n L_3}{2}\cos\alpha_n L_2. \qquad (8)$$

Здесь как и в (7) $n = 1, 2, 3, \ldots$ Уравнение (8) решалось графическим способом. Мы нашли следующие значения для первых его четырех корней: $\alpha_1 = 0{,}038$; $\alpha_2 = 0{,}320$; $\alpha_3 = 0{,}545$; $\alpha_4 = 0{,}814$. Нормировочные множители для соответствующих волновых функций таковы: $A_1 = 0{,}221$; $A_2 = 0{,}384$; $A_3 = 0{,}420$; $A_4 = 0{,}269$. Четырем наиболее глубоким энергетическим уровням подвижных электронов в хлорбензоле соответствуют энергии: $E_1 = 0{,}001$ ат. ед.; $E_2 = 0{,}051$ ат. ед.; $E_3 = 0{,}148$ ат. ед.; $E_4 = 0{,}331$ ат. ед. Переход с минимальной частотой в поглощении будет происходить с уровня E_3 на уровень E_4; для него мы получаем $E_4 - E_3 = 0{,}183$ ат. ед., что соответствует частоте $\nu = 40\,000$ см$^{-1}$, которая близка к опытному значению $\nu \cong 37\,000$ см$^{-1}$, известному для фторбензола и некоторых других монозамещенных бензола [4].

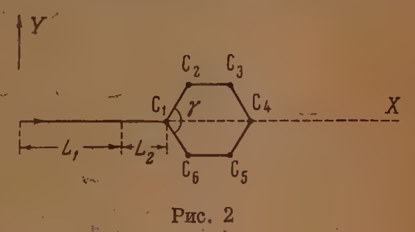


Рис. 2

При помощи полученных волновых функций вычисляем дипольный момент молекулы хлорбензола. В силу симметрии момент направлен вдоль связи C — Cl, и для его определения достаточно вычислить проекции моментов положительного и отрицательного зарядов p_{+x} и p_{-x} на это направление.

Полагая, что положительный заряд равномерно распределен по всей длине L молекулы, мы имеем для проекции его момента на направление X (рис. 2)

$$p_{+x} = \frac{7}{L}\int_0^L x\,ds. \qquad (9)$$

Выразив координату x через s на всех участках интегрирования и вычисляя интегралы, входящие в (9), мы получаем:

$$\frac{L}{7}p_{+x} = \frac{(L_1+L_2)^2}{2} + (L_1+L_2)\,6a_1 + \left(1 + 2\cos\frac{\gamma}{2}\right)3a_1^2, \qquad (10)$$

где $\gamma = 120°$ — валентный угол (см. рис. 2). Подставив сюда численные величины, найдем:

$$p_{+x} = 45{,}074 \text{ ат. ед.}$$

Выражение для проекции момента отрицательного заряда, создаваемого семью подвижными электронами, расположенными на четырех наиболее глубоких уровнях E_1, E_2, E_3 и E_4, имеет вид:

$$p_{-x} = -2\int_0^L \psi_1^2(s)\,x(s)\,ds - 2\int_0^L \psi_2^2(s)\,x(s)\,ds - 2\int_0^L \psi_3^2(s)\,x(s)\,ds - \\ - \int_0^L \psi_4^2(s)\,x(s)\,ds. \qquad (11)$$

Опуская громоздкие выражения интегралов в формуле (11), приводим только численный результат

$$p_{-x} = -44{,}475 \text{ ат. ед.}$$

Складывая p_{+x} и p_{-x}, мы получаем для дипольного момента π-связей хлорбензола величину, равную 0,61 ат. ед. Эта величина близка к опытному значению дипольного момента молекулы, равному 0,67 ат. ед. [5].

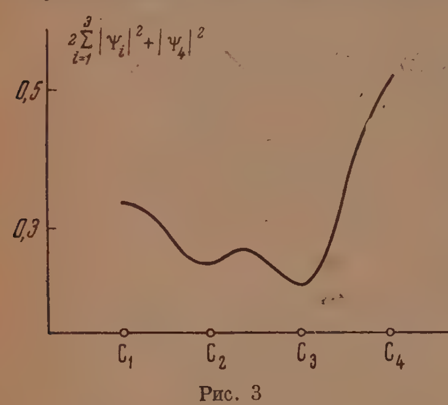


Рис. 3

Для сравнения вычисленной величины дипольного момента с опытной необходимо учесть еще дипольные моменты σ-связей. Этот учет не может сильно повлиять на результат, так как дипольные моменты σ-связей малы. В частности, все пять C—H-связей в молекуле хлорбензола вносят, согласно аддитивной схеме, в дипольный момент молекулы величину, равную только 0,16 ат. ед. К сожалению, знак этой поправки остается пока неизвестным.

Представляется интересным использовать полученные волновые функции стационарных состояний для рассмотрения несколько более детального распределения электронной плотности вдоль связей в молекуле хлорбензола. Химические опытные данные позволяют получить некоторое представление о таком распределении.

Так известно, что в молекуле хлорбензола электронная плотность вблизи атома углерода в мета-положении будет наименьшей по сравнению с электронной плотностью в орто- и пара-положениях. Кроме того, повидимому, наибольшая плотность электронов будет вблизи атома углерода в пара-положении. Из приведенного графика распределения суммарной плотности подвижных электронов вдоль полупериметра бензольного кольца (рис. 3) видно, что, в согласии с опытом, наибольшая плотность свободных электронов в бензольном кольце действительно получается вблизи атома углерода C_4, т. е. в пара-положении.

В заключение считаю своим долгом выразить искреннюю благодарность проф. М. Г. Веселову за внимательное руководство настоящей работой.

ВЫВОДЫ

1. На основе усложненной «металлической» модели для молекулы хлорбензола вычислены энергетические уровни участвующих в сопряжении электронов.
2. Найденная частота, соответствующая наиболее длинноволновому переходу в поглощении, находится в удовлетворительном согласии с опытом.
3. Вычислен дипольный момент π-связей молекулы хлорбензола. Величина этого момента близка к опытному значению дипольного момента молекулы. Этот результат можно считать удовлетворительным, так как доля, вносимая σ-связями в дипольный момент молекулы, вероятно невелика.

4. Полученное распределение плотности подвижных электронов вдоль периметра бензольного кольца подтверждается косвенными химическими данными.

Ленинградский кораблестроительный институт

Поступила
18. X. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Веселов и Т. Н. Рекашева, Вестник Ленинградского университета, № 5, 149, 1954.
2. H. Laszlo, Proc. Roy. Soc., A 146, 690, 1934; L. O. Brockway a. K. J. Palmer, Journ. Amer. Chem. Soc., 59, 2181, 1937.
3. K. Ruedenberg a. Ch. W. Scherr, Journ. Chem. Phys., 21, 9, 1953.
4. A. L. Sklar, Journ. Chem. Phys., 7, 984, 1939.
5. W. C. Price a. A. D. Walsch, Proc. Roy. Soc., 185, 182, 1946.

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРИМЕНЕНИЯ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКИХ И БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

IV. ОБРАЗОВАНИЕ CO И CO_2 ПРИ ОКИСЛЕНИИ БУТАНА

А. Ф. Луковников и М. Б. Нейман

В одной из наших работ [1] было обнаружено наличие трех пределов воспламенения в смеси CH_4+2O_2. Вскоре после этого было показано, что в смеси $C_2H_6+3{,}5O_2$ также наблюдается полуостров воспламенения, характеризующийся наличием трех пределов [2]. Явление трех пределов воспламенения в смесях углеводородов с кислородом или воздухом имеет место в широкой области концентраций [3].

Первая попытка выяснения механизма, приводящего к образованию второго (верхнего) предела воспламенения, была сделана П. Я. Садовниковым [4]. Этот исследователь показал, что вспышка внутри полуострова воспламенения связана с цепным взрывом окиси углерода, накопляющейся в смеси во время периода индукции. Более подробно химические процессы, происходящие при окислении этана, были исследованы Е. А. Андреевым [5], который нашел, что около 650° С в окисляющейся смеси по закону $Ae^{\varphi t}$ накапливается CO, часть которой в момент вспышки окисляется до CO_2.

Процесс окисления CO в сильной степени зависит от состояния стенок сосуда. Введение в кварцевый сосуд тонкой золотой проволочки, поверхность которой составляет несколько процентов от поверхности сосуда, сильно влияет на кинетику накопления окислов углерода и приводит к значительному удлинению периода индукции. Еще большее влияние оказывает введение в сосуд железной или медной проволоки*.

Андреев считает, что вспышку, наблюдающуюся при окислении углеводородов в области полуострова, нельзя сводить к цепному воспламенению CO, так как эта вспышка имеет более сложную природу.

Большинство исследователей, изучавших низкотемпературное окисление углеводородов, считало, что накопляющаяся при этом процессе двуокись углерода образуется в результате окисления окиси углерода [7]. Эта точка зрения была поставлена под сомнение в одной из наших работ [8], в которой исследовались продукты окисления меченого радиоуглеродом пропилена.

Мы показали, что удельная активность CO отличается от удельной активности CO_2. Отсюда следует, что CO_2 образуется не только путем окисления CO. Аналогичный результат был получен М. Б. Нейманом и Г. И. Феклисовым [9] при исследовании продуктов окисления меченого бутана, а также С. З. Рогинским и Л. Я. Марголис [10] при исследовании каталитического окисления этилена.

Из краткого обзора литературы ясно, что вопрос о поведении CO при окислении углеводородов до сих пор не выяснен.

В настоящей работе мы исследовали этот вопрос, использовав для этой цели кинетический метод применения меченых атомов [11].

Этот метод позволяет путем добавки к реагирующей смеси меченого продукта x и определения его удельной активности α найти скорость образования w_1 и скорость расходования w_2 этого продукта. Если добавить к смеси бутана с кислородом небольшое количество $C^{14}O$ и определять в разные моменты времени концентрацию окиси углерода [CO] и ее удельную активность α, можно воспользоваться для расчета w_1 и w_2 следующими уравнениями:

$$w_1 = -[CO]\frac{d\ln\alpha}{dt}, \quad (1)$$

$$w_2 = w_1 - \frac{d[CO]}{dt}. \quad (2)$$

* Аналогичный эффект торможения цепной реакции окисления водорода путем введения в реакционный сосуд проволоки наблюдали А. Б. Налбандян и С. М. Шубина [6].

Исследуя независимым образом скорость w_3 образования CO_2, можно путем сравнения величин w_2 и w_3 однозначно решить вопрос о том, является ли CO единственным предшественником CO_2 или последняя может также образовываться из других продуктов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нормальный бутан для настоящей работы был приготовлен из очищенного нормального бромистого бутила через магнийорганическое соединение. Полученный бутан тщательно очищался от возможных примесей. Чистота продукта контролировалась путем измерения упругости пара в широком интервале температур. Масс-спектрометрический анализ показал, что в полученном нами продукте содержалось менее 0,02% других углеводородов. Кислород готовился электролизом и подвергался разгонке.

Окись углерода готовилась из муравьиной кислоты разложением последней концентрированной H_2SO_4 в вакууме. Полученный газ очищался от кислорода, CO_2 и других примесей. Чистота CO проверялась окислением ее пятиокисью иода.

Меченая окись углерода была приготовлена каталитическим обменом по реакции:

$$CO + C^{14}O_2 \rightleftarrows C^{14}O + CO_2. \qquad (I)$$

В качестве катализатора применялась нагретая вольфрамовая проволока [12]. Меченая окись углерода тщательно очищалась от CO_2 пропусканием через крепкую щелочь, а также путем вымораживания CO_2 при помощи жидкого азота. Отсутствие примесей радиоактивной CO_2 контролировалось обратным методом изотопного разбавления. К меченой окиси углерода добавлялось от 10 до 50% по объему неактивной CO_2, которая отделялась вымораживанием и подвергалась радиохимическим исследованиям.

В работе был получен препарат $C^{14}O$ с удельной активностью около 120 μкюри/мМ, в котором содержание $C^{14}O_2$ было менее $3—5 \cdot 10^{-5}\%$. Применявшиеся для опытов образцы получались путем разбавления $C^{14}O$ неактивной CO до нужной удельной активности.

Опыты по окислению бутана производились в стеклянной вакуумной установке, устройство которой лишь в деталях отличалось от описанной в работе [8].

Продукты реакции в нужный момент времени выпускались из реакционного сосуда в ряд эвакуированных ловушек, охлаждаемых жидким азотом. В этих ловушках вымораживались конденсирующиеся продукты. Неконденсирующиеся газы поступали в ловушку, заполненную тщательно очищенным силикагелем и также охлаждавшуюся жидким азотом. Газы адсорбировались полностью.

Выделявшаяся при нагревании ловушек CO_2 поглощалась раствором $BaCl_2 + Ba(OH)_2$. Осадок $BaCO_3$ отделялся центрифугированием, промывался и высушивался при 150° С. В специальном приборе $BaCO_3$ разлагался H_2SO_4 и выделяющаяся CO_2 конденсировалась. Количество образовавшейся CO_2 определялось волюмометрически.

Адсорбированные в ловушке с силикагелем газы десорбировались при нагревании. Отсутствие в них CO_2 контролировалось путем пропускания их через раствор $Ba(OH)_2$. Далее газы пропускались через нагретую до 150°С J_2O_5, причем CO окислялась до CO_2. Образовавшаяся CO_2 либо поглощалась $Ba(OH)_2$, либо конденсировалась при охлаждении жидким азотом. Оба метода определения CO по CO_2 давали хорошо сходящиеся результаты.

Удельная активность образцов CO_2 и CO (последняя также в виде CO_2) определялась при помощи разработанного нами счетчика внутреннего наполнения с применением бутана в качестве инертного газа. Этот метод определения удельной активности, как показали наши опыты, гораздо более чувствителен и удобен, чем метод измерения при помощи торцевого счетчика.

Поставив перед собой цель исследовать поведение CO при окислении бутана в интервале температур 280—300° С методом меченых атомов, мы должны были прежде всего исследовать вопрос о возможности изотопного обмена между CO и CO_2 в наших условиях. Для этой цели мы поставили ряд опытов со смесями $C^{14}O$ и CO в области температур от 200 до 600° С. Опыты проводились с $C^{14}O$, имевшей удельную активность 6,1 μкюри/мМ.

Результаты опытов приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, заметный обмен не происходит даже в гораздо более жестких температурных условиях, чем те, которые мы имели в наших опытах.

Представляло также интерес выяснить, идет ли реакция $2CO + O_2 = 2CO_2$ при температуре наших опытов. Чтобы иметь возможность использовать высокую чувствительность радиохимического метода и быть в состоянии обнаружить минимальные количества $C^{14}O_2$ в случае образова-

Таблица 1

Исследование обмена между $C^{14}O$ и CO_2

t°С	Время выдержки (мин.)	Удельная активность имп/мин. мм: CO	Удельная активность имп/мин. мм: CO_2	$100\ \alpha_{CO_2}/\alpha_{CO}$
20	—	39800	9	0,02
250	360	3980	53	1,3
300	180	3980	49	1,2
350	30	1040	12	1,15
500	30	1040	8	0,77
600	30	1040	12	1,15

ния последней по вышеуказанной реакции, мы вводили в смесь газов различные количества неактивной CO_2 в качестве носителя. Результаты одной серии наших опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Исследование реакции окисления СО кислородом

t°С	Время выдержки (мин.)	CO: V мл	CO: α имп/мин.мм	CO: J имп/мин	CO_2: V мл	CO_2: α имп/мин.мм	CO_2: J имп/мин.	$\frac{100 J_{CO_2}}{J_{CO} + J_{CO_2}}$
285	10	8,55	1065	139 000	4,0	8	456	0,35
285	30	8,70	1065	141 000	3,5	9	500	0,35
300	31	8,50	1065	137 000	3,57	11	600	0,43

Из таблицы видно, что окисление СО при 285—300° С идет чрезвычайно медленно. В течение 30 мин. окисляется менее 0,5% СО. Аналогичные результаты были получены и в других сериях опытов. Весьма вероятно, что наблюдавшийся нами медленный окислительный процесс происходит не в объеме, а на стенках реакционного сосуда.

Вышеописанные опыты показали, что обмен и прямое окисление СО идут настолько медленно, что они не могут внести искажения при исследовании поведения СО при окислении бутана.

Окисление бутана с добавкой $C^{14}O$

Опыты по окислению бутана проводились со смесью 100 мм C_4H_{10} + + 100 мм O_2 + 0,102 мм $C^{14}O$ при температуре 285° С. За кинетикой процесса мы наблюдали по изменению давления при помощи мембранного манометра. Кинетическая кривая изображена на рис. 1. После периода индукции длительностью 2,1 мин. наблюдались четыре вспышки холодного пламени. После угасания последней вспышки давление реакционной смеси еще некоторое время повышалось, достигая максимального значения Δp на 4 мин., а затем медленно снижалось.

Для кинетического исследования мы производили отбор проб продуктов окисления в разные моменты времени по ходу процесса, выделяли из них СО и CO_2 и определяли количество и удельную активность последних.

Моменты отбора проб указаны на рис. 1 стрелками. Количество x образовавшихся продуктов окисления мы выражали в миллимолях (1 миллимоль = 165 мм рт. ст.), их активность J — в μкюри. Удельная активность в μкюри/мМ вычислялась по формуле:

$$\alpha = \frac{J}{x}. \qquad (3)$$

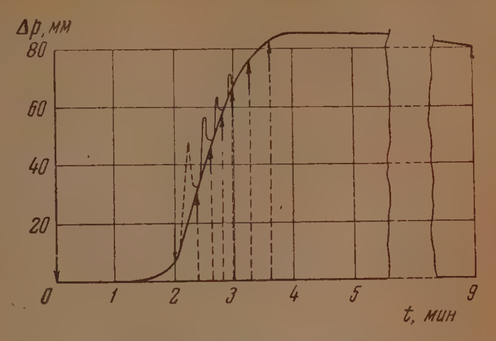


Рис. 1. Изменение давления при окислении бутана: $p = 200$ мм, $t = 285°$ С

Результаты опытов по определению количества и удельной активности окиси углерода по ходу процесса окисления бутана приведены на рис. 2. Аналогичные данные для двуокиси углерода приведены на рис. 3. На этих же рисунках приведены кривые, характеризующие изменение общей активности окислов углерода.

Из рисунков видно, что количество CO и CO_2 быстро растет как раз в тот период времени, когда развивается и протекает быстрая реакция окисления бутана, сопровождаемая возникновением ряда холодных пламен (t = 2—3 мин.). Удельная активность CO и CO_2 быстро падает по ходу процесса, что связано с образованием относительно больших количеств окислов углерода при окислении неактивного бутана.

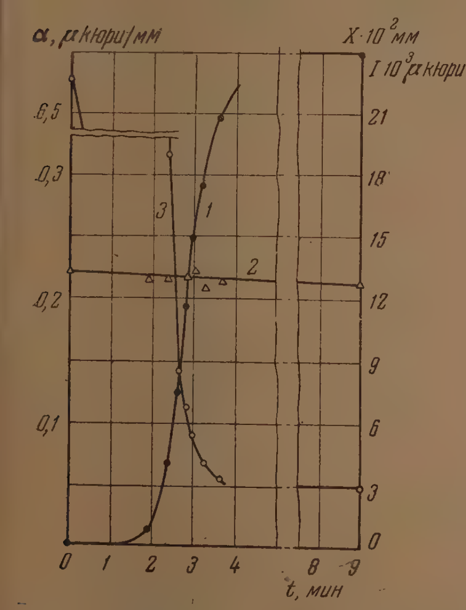


Рис. 2. Изменение количества (кривая 1), общей активности (кривая 2) и удельной активности (кривая 3) окиси углерода по ходу окисления бутана. Для кривой 3 шкала слева, для кривых 1 и 2 — справа

Из рисунков видно также, что общая активность CO незначительно падает, а общая активность CO_2 растет. Это означает, что CO во время реакции постепенно расходуется с образованием CO_2. Уменьшение общей активности CO в течение 9 мин. ($5 \cdot 10^{-4}$ μкюри) в пределах погрешности опыта совпадает с приростом общей активности CO_2.

Если бы CO восстанавливалась атомами водорода до формальдегида, то последний должен был бы обладать радиоактивностью. В ряде опытов мы выделяли формальдегид в виде 2,4-динитрофенилгидразона, активность которого оказалась равной нулю. На основании наших опытов можно считать, что единственным продуктом, который образуется из CO, является CO_2.

Меченая CO_2 могла образоваться из $C^{14}O$ по одной из следующих реакций:

$$C^{14}O + {}^1/_2O_2 \rightarrow C^{14}O_2, \qquad (II)$$

$$C^{14}O + CO_2 \rightleftarrows C^{14}O_2 + CO. \qquad (III)$$

Для выяснения вопроса, получается ли CO_2 путем окисления (реакция II) или путем обмена (реакция III), мы поставили специальные опыты.

Выбор между реакциями (II и III) можно сделать, исследовав окисление бутана с примесью меченой CO_2. В том случае, если имеет место реакция (III), мы должны обнаружить в продуктах реакции меченую CO. Если образование $C^{14}O_2$ идет только по реакции (II), окись углерода в продуктах реакции должна быть неактивной.

Опыты проводились при прежних условиях температуры и давления, но вместо $C^{14}O$ к смеси добавлялась $C^{14}O_2$, тщательно освобожденная от CO. Результаты некоторых наших опытов для примера приведены в табл. 3.

Таблица 3

Исследование обмена CO и $C^{14}O_2$ при окислении бутана

Время отбора пробы (мин.)	CO_2			CO		
	количество мМ	α μ кюри/мМ	$J \cdot 10^3$ μ кюри	количество мМ	α μ кюри/мМ	$J \cdot 10^3$ μ кюри
3,5	0,068	2,92	198,5	0,25	0,005	1,25
3,5	0,067	3,41	228,0	0,23	0,0004	0,09

Из таблицы видно, что окись углерода, образующаяся при окислении бутана в присутствии $C^{14}O_2$, не радиоактивна. Это означает, что $C^{14}O_2$ из CO образуется не по реакции (III), а по реакции (II), т. е. путем окисления.

Наши опыты, результаты которых были приведены в табл. 1, показали, что прямое окисление CO в наших условиях не имеет места. Наличие окисления CO в присутствии окисляющегося бутана естественно было бы связать с образованием воды и перекиси водорода, которые, как известно, катализируют окисление CO [13—16].

Влияние примесей H_2O и H_2O_2 на окисление CO

Для исследования влияния примеси H_2O и H_2O_2 на окисление CO была приготовлена смесь состава $2C^{14}O + CO_2 + 5O_2$. Опыты с этой смесью проводились при давлении 187 мм и температуре 285° C. Время выдержки смеси в реакционном сосуде составляло во всех опытах 30 мин. Мы провели три серии опытов. В первой серии в реакционном сосуде выдерживалась вышеупомянутая смесь. Во второй серии та же смесь выдерживалась с добавкой 13 мм водяных паров, а в третьей серии — с добавкой 13 мм 100% H_2O_2. После окончания опыта CO и CO_2 выделялись и их удельная активность определялась на счетчике внутреннего наполнения. Результаты наших опытов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Окисление CO в присутствии H_2O и H_2O_2

Примесь	α_{CO} μкюри/мМ	α_{CO_2} μкюри/мМ	$\bar{\alpha}_{CO_2}$
—	0,170	0,0005	0,0006
—	0,171	0,0007	
H_2O	0,171	0,0014	0,0015
H_2O	0,169	0,0017	
H_2O	0,170	0,0015	
H_2O_2	0,170	0,0040	0,0036
H_2O_2	0,171	0,0030	
H_2O_2	0,171	0,0039	

Как следует из таблицы, прямое окисление CO в согласии с нашими прежними опытами (см. табл. 2) идет очень медленно. Примесь паров

воды ускоряет окислительный процесс в 2,5—3 раза. Значительно сильнее действует примесь H_2O_2, которая ускоряет процесс окисления CO примерно в 6 раз.

Весьма вероятно, что ускорение реакции окисления CO в присутствии H_2O и H_2O_2 связано с наличием цепной реакции, протекающей по схеме:

$$CO + OH \rightarrow CO_2 + H \quad (IV)$$

$$H + O_2 \rightarrow HO_2 \quad (V)$$

$$CO + HO_2 \rightarrow CO_2 + OH \quad (VI)$$

Более сильное влияние H_2O_2 на окисление может быть связано с возможностью образования небольшого количества гидроксилов при термическом распаде H_2O_2.

Обнаруженное нами резкое ускорение окисления CO в присутствии окисляющегося бутана является косвенным указанием на то, что последняя реакция идет с образованием гидроксилов, атомов водорода и перекисных радикалов. Образующиеся при окислении углеводородов согласно современным воззрениям радикалы ROO· также могут реагировать с CO по схеме:

$$CO + ROO\cdot \rightarrow CO_2 + RO\cdot \quad (VII)$$

Наличие алкоксильных радикалов при окислении углеводородов также принимается большинством исследователей [17].

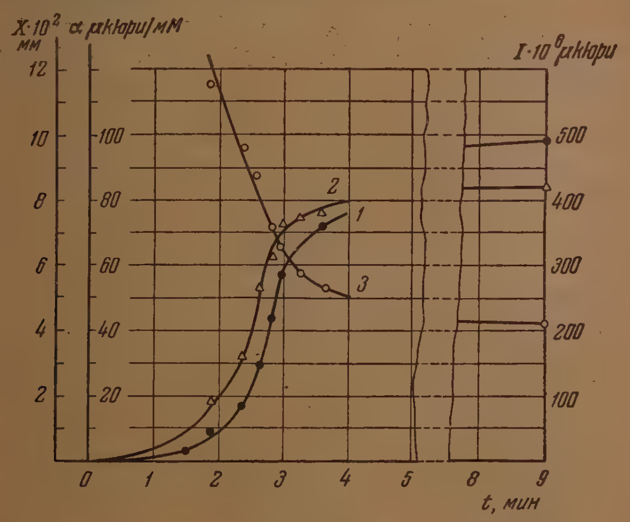


Рис. 3. Изменение количества (кривая *1*) общей активности (кривая *2*) и удельной активности (кривая *2*) двуокиси углерода по ходу окисления бутана. Для кривых *1* и *3* шкала слева, для кривой *2* — справа

Представляло интерес выяснить, образуется ли CO_2 при окислении бутана только из CO по вышеприведенным реакциям (IV — VII), или имеется также другой путь образования CO_2, минуя CO.

Опыты по окислению бутана с примесью $C^{14}O$ и CO_2

Как следует из основной формулы кинетического метода применения меченых атомов для исследования механизма химических реакций, в случае добавки $C^{14}O$ к бутано-кислородной смеси удельная активность образующейся при окислении бутана CO_2 должна постепенно уменьшаться

по ходу процесса. Такое уменьшение мы в действительности наблюдали, как показано на рис. 3. Если к бутано-кислородной смеси добавить, кроме $C^{14}O$, также CO_2, то в начале процесса удельная активность α_{CO_2} последнего вещества была бы равна нулю, а в дальнейшем изменялась бы по закону:

$$\frac{d\alpha_{CO_2}}{dt} = \frac{(\alpha_{CO} - \alpha_{CO_2})\, w_1}{[CO_2]}. \tag{4}$$

Здесь α_{CO} и α_{CO_2} — удельные активности CO и CO_2 соответственно, w_1 — скорость образования CO_2 из CO, $[CO_2]$—количество двуокиси углерода.

Если CO_2 образуется только из CO, то в момент, когда α_{CO_2} достигает максимума, т. е. когда $\frac{d\alpha_{CO_2}}{dt} = 0$, должно выполняться условие $\alpha_{CO} = \alpha_{CO_2}$.

Если CO_2 получается не только из активного $C^{14}O$, но и другим путем из неактивных продуктов, в максимуме α_{CO_2}, когда $\frac{d\alpha_{CO_2}}{dt} = 0$, удельная активность CO_2 должна быть меньше, чем удельная активность CO.

Для выяснения того, как в действительности идет процесс образования CO_2, опыты проводились при 285°С со смесью 100 мм C_4H_{10} + 100 мм O_2 + 0,12 мм $C^{14}O$ + 0,15 мм CO_2. Удельная активность $C^{14}O$ была равна 7 μкюри/мМ. Кинетика реакции, судя по кривой $\Delta p = f(t)$, в присутствии 0,15 мм CO_2 практически не отличалась от ранее изученной нами кинетики окисления бутана при той же температуре и тех же начальных давлениях бутана, кислорода и окиси углерода (см. рис. 1).

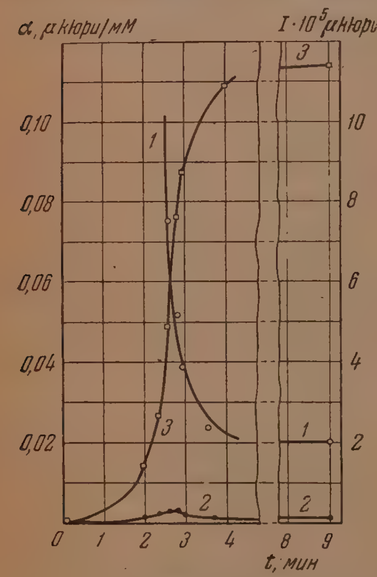


Рис. 4. Удельные активности окиси углерода (кривая *1*) и двуокиси углерода (кривая *2*), образующихся при окислении смеси $C_4H_{10} + O_2 + C^{14}O + CO_2$. Для кривых *1* и *2* шкала слева, для кривой *3* (общая активность CO_2) шкала справа

Продукты реакции в различные моменты времени по ходу окисления выпускались из реакционного сосуда. В каждой точке проделывалось от 5 до 25 опытов в идентичных условиях, чтобы выделять количество продуктов, достаточное для анализа и определения удельной активности.

Результаты наших опытов изображены на рис. 4.

Как показывает кривая *1*, удельная активность CO быстро падает по ходу реакции в согласии с законом, описываемым формулой (1).

Что касается кривой *2*, которая показывает, как изменяется α_{CO_2} — удельная активность CO_2, то в согласии с теорией она проходит через максимум, лежащий около 2,6—2,7 мин. В максимуме $\alpha_{CO_2} \cong$ $\cong 0{,}0025$ μкюри/мМ.

В этой же временной точке α_{CO} — удельная активность CO составляет 0,067 μкюри/мМ. Таким образом в максимуме $\alpha_{CO} \gg \alpha_{CO_2}$, откуда, как мы видели, непосредственно следует, что в реакции окисления бутана CO не является единственным предшественником CO_2.

Кривая *3* рис. 4 показывает, как во время реакции увеличивается J — общая активность CO_2. Точки этой кривой вычислялись на основании данных экспериментов по формуле (3).

В начале реакции мы вводили в реакционный сосуд $x = 0{,}12$ мм $= 0{,}00154$ мМ CO с удельной активностью $\alpha_{CO} = 6{,}53$ μ кюри/мМ. Следовательно, общая введенная активность была равна $J = \alpha_{CO} \cdot x = 0{,}01$ μкюри. В конце реакции в сосуде было найдено 0,075 мМ CO_2 с удельной активностью $\alpha_{CO_2} = 0{,}0015$ μкюри/мМ.

Таким образом, общая активность CO_2 в конце реакции составляла $J = \alpha_{CO_2} \cdot x = 1{,}13 \cdot 10^{-4}$ μкюри.

Следовательно, за время реакции лишь незначительная часть CO превращалась в CO_2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Описанные в экспериментальной части работы опыты позволяют решить вопрос о происхождении CO_2, образующейся при окислении бутана.

Пусть углекислый газ образуется путем окисления CO со скоростью w_1, а суммарная скорость его образования равна w_2. Значит он образуется параллельно из каких-то других веществ со скоростью $(w_2 - w_1)$. Если для опытов по окислению применяется бутано-кислородная смесь с небольшой примесью меченой окиси углерода $C^{14}O$, то скорость расходования последней равна скорости w_1 образования меченой двуокиси углерода, т. е.

$$w_1 = \frac{d[C^{14}O_2]}{dt}. \qquad (5)$$

Если удельная активность CO равна α_{CO}, а общая активность двуокиси углерода J_{CO_2}, то

$$\alpha_{CO} \cdot w_1 \cdot dt = dJ_{CO_2}. \qquad (6)$$

Ясно, что скорость образования CO_2 из CO может быть в этом случае рассчитана по формуле

$$w_1 = \frac{1}{\alpha_{CO}} \cdot \frac{dJ_{CO_2}}{dt}. \qquad (7)$$

Если известно, как возрастает во время опыта парциальное давление CO_2, то суммарная скорость образования последней может быть путем графического дифференцирования определена по формуле

$$w_2 = \frac{d\,[CO_2]}{dt}. \qquad (8)$$

Воспользовавшись экспериментальными данными, приведенными на рис. 2 и 3, мы вычислили значения w_1 и w_2. Результаты вычислений приведены в табл. 5.

Сравнивая значения величин w_1 и w_2, мы видим, что лишь незначительная часть углекислого газа образуется в результате окисления CO. Величина w_2/w_1, т. е. отношение общей скорости образования CO_2 к скорости ее образования из CO, изменяется приблизительно от 80 до 20. От чего зависит такое значительное изменение величины w_2/w_1, неясно. Возможно, что оно связано с повышением температуры реакционной смеси во время возникновения ряда последовательных холодных пламен или с относительным повышением скорости объемной реакции по сравнению со скоростью поверхностной реакции окисления.

Во всяком случае из опытов следует, что на стадии медленного окисления бутана лишь около 1,5% CO_2 образуется путем окисления CO. На стадии холоднопламенного окисления эта величина повышается до 4—5%. Большая часть (96—98%) двуокиси углерода образуется без участия CO путем окисления других продуктов или в результате распада радикалов.

Таблица 5

Сравнение скоростей образования CO_2 из CO и другим путем

(Смесь $C_4H_{10} + O_2 + C^{14}O$)

t мин.	$\alpha_{CO} \cdot 10^4 \mu$ кюри/мМ	$\frac{dJ_{CO_2}}{dt} \cdot 10^7 \mu$ кюри/мин	$w_1 = \frac{10^3}{\alpha_{CO}} \cdot \frac{dJ_{CO_2}}{dt}$ мМ/мин.	$w_2 = \frac{d[CO_2]}{dt} 10^3$ мМ/мин.	$\frac{w_2}{w_1}$
2,0	5700	1100	0,19	15	78
2,1	5000	1350	0,27	17	63
2,2	4500	1500	0,33	20	66
2,3	3900	1600	0,41	27	60
2,4	3250	2250	0,69	35	51
2,5	2500	4000	1,60	43	27
2,6	1750	5000	2,85	55	19
2,7	1300	3500	2,70	70	26
2,8	1000	2250	2,25	72	32
3,0	890	750	0,84	40	48

Для того чтобы подтвердить полученный нами результат другим независимым методом, мы поставили описанную в экспериментальной части работы серию опытов по окислению бутано-кислородной смеси в присутствии небольших количеств меченой окиси углерода и неактивного углекислого газа.

Эти опыты показали, как с течением времени падает удельная активность окиси углерода α_{CO} и как вначале возрастает, а потом, пройдя через максимум, начинает падать удельная активность двуокиси углерода α_{CO_2}.

Раньше было показано, что в случае, когда CO_2 образуется только из $C^{14}O$, удельная активность должна изменяться по уравнению (4).

Если CO_2 образуется из неактивных предшественников со скоростью $(w_2 - w_1)$, то изменение удельной активности должно описываться формулой

$$\frac{d\alpha_{CO_2}}{dt} = -\frac{\alpha_{CO_2}(w_2 - w_1)}{[CO_2]}. \tag{9}$$

В общем случае, когда CO_2 образуется по двум параллельным путям, изменение удельной активности будет описываться уравнением:

$$\frac{d\alpha_{CO_2}}{dt} = \frac{\left(\alpha_{CO} - \alpha_{CO_2}\frac{w_2}{w_1}\right)w_1}{[CO_2]}. \tag{10}$$

В случае, описываемом уравнением (4), максимум удельной активности двуокиси углерода определяется условием $\alpha_{CO} = \alpha_{CO_2}$.

Это значит, что в случае, когда CO является единственным предшественником CO_2, кривые $\alpha_{CO_2} = f(t)$ и $\alpha_{CO} = \varphi(t)$ пересекаются, причем точка их пересечения совпадает с максимальным значением α_{CO_2}.

Если CO_2 образуется по параллельным путям из CO и других предшественников, то, как следует из формулы (10), максимум α_{CO_2} определяется условием

$$\alpha_{CO} = \frac{w_2}{w_1}\alpha_{CO_2}. \tag{11}$$

Таким образом, в этом случае максимальное значение α_{CO_2} всегда меньше соответствующего значения α_{CO}, причем отношение удельных

активностей $\alpha_{CO}/\alpha_{CO_2}$ в момент времени, отвечающий максимальному значению α_{CO_2}, равно отношению скоростей w_2/w_1.

Как следует из рассмотрения экспериментальных кривых, изображенных на рис. 4, максимум α_{CO_2} наблюдается приблизительно через 2,6 мин. после начала реакции. В этот момент времени $\alpha_{CO_2} = 0{,}0025$ μкюри/мМ, $\alpha_{CO} = 0{,}0675$ μкюри/мМ. Следовательно, в условиях наших опытов

$$\frac{w_2}{w_1} = \frac{\alpha_{CO}}{\alpha_{CO_2}} = 27. \qquad (12)$$

Таким образом результат, полученный новым методом, в пределах погрешности опытов совпадает с результатом, который мы получили выше.

Выполненные нами опыты позволяют, кроме вопроса о происхождении двуокиси углерода, выяснить также вопрос о скоростях образования и расходования окиси углерода при окислении бутана.

Скорость образования CO может быть вычислена при помощи формулы (1).

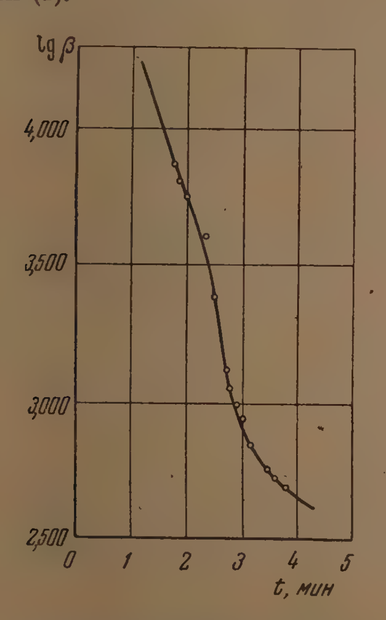


Рис. 5. Полулогарифмическая анаморфоза кривой удельной активности CO (см. рис. 2)

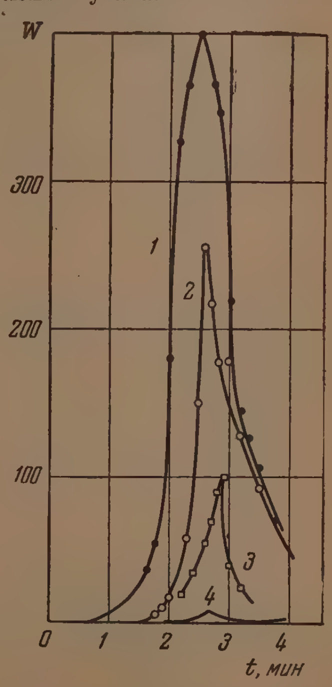


Рис. 6. Скорость окисления бутана (кривая *1*), образования CO (кривая *2*), накопления CO_2 (кривая *3*) и образования CO_2 из CO (кривая *4*)

Полученные нами данные для изменения удельной активности CO по ходу реакции нанесены на рис. 5 в координатах $\lg \alpha$ и $t_{мин}$. Определив методом графического дифференцирования значения производной $d \lg \alpha_{CO} / dt$ для различных моментов времени, мы вычислили для этих моментов времени скорость образования CO по формуле (2). Результаты наших вычислений изображены точками на кривой *2* рис. 6. На эту же кривую ложатся также значения производной $d[CO]/dt$, вычисленные

по нарастанию концентрации CO при окислении бутана, что свидетельствует о малой величине скорости расходования CO.

К этому же выводу мы пришли раньше, установив, что лишь незначительная часть CO_2 образуется в результате окисления CO и что, следовательно, скорость расходования CO весьма мала. Последняя скорость (кривая *4*) и скорость образования CO_2 (кривая *3*) также изображены на рис. 6.

Мы видим, что скорости образования и окисления окиси углерода достигают максимального значения приблизительно в один и тот же момент времени, который отвечает максимальной скорости окисления бутана, как видно из сравнения кривых *2*, *3* и *4* с кривой *1*, передающей изменение $d\Delta p / dt$ со временем, где Δp — возрастание давления при окислении бутана.

Полученный нами результат естественно объясняется с точки зрения радикально-цепной теории окисления углеводородов.

Благодаря вырожденным разветвлениям концентрация радикалов в реакционном сосуде постепенно повышается, что приводит к общему ускорению окислительных процессов, в том числе к росту скорости образования CO, максимум которой совпадает с максимумом скорости окисления бутана. Повышение концентрации радикалов, например OH, как мы видели, ускоряет окисление CO до CO_2.

Однако бо́льшая часть CO_2 образуется не путем окисления CO. Мы полагаем, что наиболее вероятным путем образования CO_2 является распад радикалов ацильных перекисей RCOOO на CO_2 и RO-алкоксильный радикал.

ВЫВОДЫ

1. Кинетический метод применения меченых атомов распространен на случай образования промежуточного продукта из нескольких предшественников.

2. Выведена формула для расчета скорости образования продукта по скорости нарастания его активности и по удельной активности α предшественника:

$$w = \frac{1}{\alpha} \frac{dI}{dt}.$$

3. Показано, что CO_2 при низкотемпературном окислении бутана образуется лишь в небольших количествах, от 1 до 5%, путем окисления CO, основная же масса CO_2 получается из более сложных продуктов, минуя стадию образования CO.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
24. X. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, А. И. Сербинов, Журн. физ. химии, 3, 75, 1932.
2. Е. А. Андреев, М. Б. Нейман, Журн. физ. химии, 4, 33, 1933.
3. М. Б. Нейман, А. И. Сербинов, Журн. физ. химии, 4, 41, 1933.
4. П. Я. Садовников, Phys. Zs. d. Sowjetun., 4, 743, 1933.
5. Е. А. Андреев, ДАН СССР, 1, 610, 1935.
6. А. Б. Налбандян, С. М. Шубина, Журн. физ. химии, 20, 1249, 1949.
7. Б. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, ИИЛ, М., 1948.
8. А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман, ДАН, 91, 581, 1953.
9. М. Б. Нейман, Г. И. Феклисов, ДАН, 91, 877, 1953.
10. Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН, 96, 549, 1954.

11. М. Б. Нейман, Журн. физ. химии, 28, 1235, 1954.
12. Б. В. Айвазов, М. Б. Нейман, В. Л. Тальрозе, Усп. химии, 18, 402, 1949.
13. W. Bone, Усп. физ. наук, 12, 469, 1932.
14. В. Н. Кондратьев, Свободный гидроксил, ГОНТИ, М., 1939.
15. В. Цветкова, Дипломная работа, ИХФ, 1948.
16. F. S. Ston, H. S. Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc., 20, 1339, 1952.
17. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, Москва, 1954.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

1. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ KBr, NaCl, NaBr и NaJ В МЕТАНОЛЕ

Н. А. Измайлов и Е. Ф. Иванова

Настоящая работа посвящена изучению свойств растворов галоидных солей щелочных металлов в ряду спиртов на основании изучения электродвижущих сил цепей без переноса. Величина э.д.с. цепей позволяет оценить изменение свободной энергии при постоянном давлении ионов в растворах при изменении концентрации электролита и перемене растворителя. Установление зависимости величины свободной энергии ионов от физической и химической природы растворенного вещества и растворителя дает возможность количественно описать свойства растворов сильных электролитов в широком диапазоне концентраций в различных растворителях.

При переходе от раствора с нулевой ионной силой в воде, принятого в качестве стандарта, к раствору данной концентрации в любом растворителе энергия ионов изменяется на величину $\Delta z = \Delta z_0 + \Delta z^*$.

Изменение свободной энергии ионов происходит в результате:

1) замены гидратной оболочки ионов на сольватную при переходе от водного раствора с нулевой ионной силой к неводному раствору той же ионной силы. Это изменение энергии может быть выражено величиной $\ln \gamma_0 = \frac{\Delta z_0}{RT}$, называемой первичным эффектом среды [1];

2) изменения энергии ионов при переходе от раствора нулевой ионной силы к раствору данной концентрации в одном и том же растворителе. Это изменение энергии ионов может быть выражено величиной

$$\ln \gamma^* = \frac{\Delta z^*}{RT}$$

γ^* концентрационный коэффициент активности в обычном смысле).

Тогда $\Delta z = RT \ln \gamma_0 + RT \ln \gamma^* = RT (\ln \gamma_0 + \ln \gamma^*)$.

Состояние растворенного вещества, следовательно, можно охарактеризовать двумя величинами: $\ln \gamma_0$ и $\ln \gamma^*$ [1 и 2].

Изменение свободной энергии ионов при увеличении концентрации электролита и перемене растворителя происходит в результате изменения всех видов взаимодействия: 1) между ионами; 2) между молекулами растворителя и 3) между ионами и молекулами растворителя. Растворение электролита сопровождается сольватацией ионов. В некоторых случаях, например в случае кислот, имеет место специфическое химическое взаимодействие H^+-иона с молекулой растворителя с образованием прочного соединения иона лиония MH^+ (например, гидроксония H_3O^+ в водных растворах). В дальнейшем этот ион сольватируется за счет ориентации дипольных молекул растворителя в поле иона.

Сольватированные ионы взаимодействуют между собой электростатически по закону Кулона. При увеличении концентрации или при достаточно низком значении диэлектрической проницаемости растворителя сольватированные ионы образуют ионные двойники, тройники и т. д. Увеличение концентрации может повлечь за собой также изменение структуры самого растворителя, изменение состава сольватного комплекса и т. д. Все это, в свою очередь, изменяет энергию сольватации ионов.

Интенсивность перечисленных видов взаимодействия компонентов раствора может сильно изменяться при изменении природы как растворителя, так и растворенного вещества.

Не все виды взаимодействия можно количественно оценить на данном этапе развития теории растворов.

Наибольшие успехи достигнуты в вопросе учета сил междуионного электростатического взаимодействия (теория Дебая — Гюккеля). Другая теория Семенченко — Бьеррума учитывает образование ионных двойников. Образование и ионной атмосферы и ионных двойников является результатом электростатического взаимодействия ионов. В растворах могут проявляться одновременно оба эффекта, однако для объяснения свойств одного и того же раствора пользуются обычно одной из теорий.

Ни теория Дебая — Гюккеля, ни теория Семенченко — Бьеррума не учитывают явления сольватации. Лишь в последнее время в работе Робинсона — Стокса была сделана попытка учесть наряду с дебаевским взаимодействием ионов явление сольватации [3].

Но уравнение Робинсона — Стокса не является универсальным, так как оно не предвидит возможности образования ионных двойников, изменения энергии присоединения молекул растворителя к сольватной оболочке иона и т. д.

Теория Дебая и Робинсона — Стокса, равно как и теория Бьеррума, обходит вопрос о химической индивидуальности как ионов, так и молекул растворителя. Однако на основании физических теорий, не учитывающих химическое взаимодействие в растворах, нельзя объяснить многие процессы, происходящие в растворах: влияние растворителя на константу равновесия (Л. В. Писаржевский [4]), на силу солей (П. Вальден [5]) и кислот (Бренстед [6], Н. А. Измайлов [2]); влияние растворителя на электродные потенциалы (Л. В. Писаржевский [7], А. И. Бродский [8], Н. А. Изгарышев [9], Н. А. Измайлов [10], В. А. Плесков [11] и т. д.)

При выяснении значения химической индивидуальности и физических свойств компонентов раствора и их влияния на термодинамические свойства растворов большое значение приобретает изучение неводных растворов.

Значительное количество работ посвящено изучению свойств кислот в неводных растворителях [10, 12]. Однако образование ионов лиония MH^+ или гидроксония H_3O^+ наряду с сольватацией и взаимодействием ионов усложняет количественное описание свойств растворов кислот. Специфическое взаимодействие ионов соли с растворителем либо отсутствует, либо выражено значительно слабее. Поэтому количественная трактовка всех видов взаимодействия ионов между собой и с молекулами растворителя для растворов солей должна быть проще, чем для растворов кислот.

Изучение растворов солей в неводных растворителях имеет самостоятельное значение для создания общей теории сильных электролитов, которая предсказывала бы свойства растворов в широком интервале концентраций в различных растворителях. Изучение растворов солей связано также с проблемой дифференцирующего действия растворителей на силу кислот и солей.

Между тем, свойства растворов солей в неводных растворителях исследованы мало и крайне несистематически. Так, например, в спиртах изучены термодинамические свойства лишь сравнительно разбавленных растворов: NaCl (до 0,1 моляльности) в метаноле [13], NaJ (до 0,1 моляльности) в этаноле [14], KJ (до 0,15 моляльности) и LiCl (до 0,65 моляльности) в этаноле [15] и LiCl (до 0,1 моляльности) в изоамиловом спирте [16, 17].

Несколько работ посвящено исследованию свойств солей в смешанных растворителях [18—29] (главным образом в смесях метанола с водой и этанола с водой) и в других чистых растворителях [30—41] — жидком аммиаке, жидком HF, жидкой SO_2 и др.

Теоретическая трактовка свойств растворов электролитов в смешанных растворителях осложняется возможностью избирательного взаимодействия ионов с молекулами компонентов смешанного растворителя, что учесть чрезвычайно трудно.

Почти во всех работах изучались, как правило, разбавленные растворы с целью проверки теории Дебая и Гюккеля. Авторы в большинстве случаев ограничивались сравнением наклона экспериментальных кривых $\lg \gamma^* - \sqrt{m}$ с теоретическим и экспериментальных коэффициентов активности с рассчитанными по уравнению Дебая или по более сложному уравнению Гронвелла, Ла-Мера и Сандведа. Расхождение экспериментальных коэффициентов активности с рассчитанными объяснялось лишь качественно.

Ни в одном случае исследователи не изучали растворы во всем возможном интервале концентраций — от разбавленных до насыщенных растворов. Между тем, нельзя глубоко понять природу растворов, если оставить без внимания взаимодействия между компонентами раствора, возникающие в насыщенных растворах, так как нет резкой грани между разбавленными и насыщенными, а тем более концентрированными растворами.

В связи с вышесказанным мы предприняли изучение термодинамических свойств солей в ряду спиртов от весьма разбавленных до почти насыщенных растворов: KBr, NaCl, NaBr и NaJ в метаноле, KBr, NaBr и NaJ в этаноле и NaJ в нормальном бутаноле. Ионная ассоциация и сольватация для этих солей должна проявлятся в меньшей степени и в более концентрированных растворах, чем для солей других валентных типов. Кроме того, ионы щелочных металлов меньше подвергаются поляризации под влиянием полей соседних ионов и молекул растворителя, что также облегчит количественную трактовку результатов.

Целью нашей работы является количественная оценка энергии ионов в растворе и изменения энергии ионов при переходе от одного растворителя к другому и при изменении концентрации электролита.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ И ОЧИСТКА РЕАКТИВОВ

Для решения поставленной задачи мы измеряли э. д. с. цепей типа

$$\mathrm{Me\,(Hg)}_x \,|\, \mathrm{MeГ} \,|\, \mathrm{AgГ} - \mathrm{Ag}$$

при 24,5±0,25° С в метаноле от 0,000289 до 0,1460 моляльности KBr, от 0,000122 до 0,2132 моляльности NaCl, от 0,000632 до 0,7680 моляльности NaBr и от 0,000231 до 4,031 моляльности NaJ.

Э.д.с. измерялась методом компенсации на потенциометре Рапса с ламповым гальванометром Н. А. Измайлова и В. В. Александрова [42]. Измерения э.д.с. производились в специальном сосуде (рис. 1) в атмосфере сухого чистого водорода с капающим амальгамным электродом при скорости истечения амальгамы 20—30 капель в минуту. Отработанная амальгама изолировалась от рабочего раствора для того, чтобы концентрация раствора не изменялась в результате разложения амальгамы.

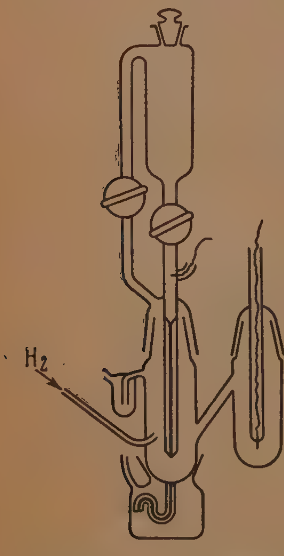


Рис. 1. Сосуд для измерения э.д.с.

Потенциал амальгамного электрода практически не зависел от скорости истечения амальгамы и скорости пропускания водорода в изученных нами пределах. Водород получался электролизом 30%-ного водного раствора KOH (с никелевыми электродами) и очищался пропусканием через щелочной раствор пирогаллола (пирогаллол: щелочь: вода —1 : 1 : 4), 30%-ный водный раствор KOH, концентрированную H_2SO_4, силикагель и пятиокись фосфора. Амальгама готовилась электролизом 15%-ного водного раствора соответствующей гидроокиси щелочного металла по методике Б. П. Никольского [43].

Ртуть для амальгамы очищалась по обычной методике [44]. Концентрация щелочного металла в амальгаме определялась титрованием с фенолфталеином избытка соляной кислоты, прилитой для разложения амальгамы.

Галоидно-серебряные электроды готовились термическим способом [45]. Для работы отбирались те электроды, разность потенциалов которых не превышала $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ V в 0,1 *N* водном растворе соответствующей галоидной соли натрия.

Метанол очищался по методике очистки спиртов для спектральных работ [46] и окончательно сушился при помощи магния, активированного иодом [47]. Для метанола мы получили d_4^{25}—0,7870 г/см³, $t = 64{,}4$°С.

Растворы готовились или растворением навески соли в определенном объеме спирта при 25° С или методом последовательного разбавления. В последнем случае отвешивалось определенное количество исходного раствора в мерной колбе и раствор доводился до метки растворителем при 25°С.

Посуда предварительно калибровалась при 25° С. Плотность растворов и растворителей определялась в пикнометре объемом на 10 мл при 25±0,01° С. Соли очищались по методике, описанной Ю. В. Карякиным [48].

С целью проверки измерительной аппаратуры и электродов были произведены измерения нормальных потенциалов наших цепей и галоидно-серебряных электродов в воде (см. табл. 1).

Таблица 1

Нормальные потенциалы цепей и электродов в воде при 25°С

Цепи и электроды	E_0 в V: Наши данные	E_0 в V: Данные др. авт.
$K(Hg)_x$ |KBr| AgBr—Ag	1,9350	
$Na(Hg)_x$ |NaCl| AgCl—Ag	2,0580	
$Na(Hg)_x$ |NaBr| AgBr—Ag	1,9110	
$Na(Hg)_x$ |NaJ| AgJ—Ag	1,6895	
AgCl—Ag (Ag — Г′ ⇄ AgГ + e^-)	−0,2213	−0,2230 [49] −0,2224 [50] −0,2225 [51]
AgBr—Ag (Ag — Г′ ⇄ AgГ + e^-)	−0,0743	−0,0713 [51] −0,071 [52] −0,0734 [53] −0,07134 [50]
AgJ—Ag (Ag — Г′ ⇄ AgГ + e^-)	+0,1472	+0,1480 [51] +0,1520 [52]

Полученное нами значение E_0 галоидно-серебряных электродов мало отличается от значений, полученных другими авторами. Это показывает, что наша аппаратура и электроды вполне пригодны для работы.

Особенностью измерений э.д.с. в спиртах по сравнению с измерениями в воде было медленное установление потенциала при насыщении раствора водородом. Величина э.д.с. проходит во времени через некоторое максимальное значение. Для расчетов принимали среднюю величину максимального значения э.д.с. цепи ряда серий измерений для раствора соли данной концентрации. В отсутствие атмосферы водорода э.д.с. достигает максимального значения гораздо медленнее и с худшей воспроизводимостью.

Результаты измерений и подсчеты коэффициентов активности $\gamma^*\gamma_0$

Значения э.д.с. нашей цепи при различных концентрациях соли были подвергнуты метаматической обработке, изложенной в работе Н. П. Комаря [54].

Из n значений э.д.с. цепи при данной концентрации соли было получено: 1) среднее значение э.д.с. $\bar{E}$, 2) дисперсия или средний квадрат отклонений σ^2, 3) средняя квадратичная ошибка среднего значения э.д.с. $\sigma_{\bar{E}}$, 4) точность измерений ε (при вероятности $\alpha = 0{,}95$).

Все эти величины приведены в табл. 2.

Э.д.с. наших цепей описывается известным уравнением

$$E = E_0 - 0{,}1183 \lg m\gamma^*.$$

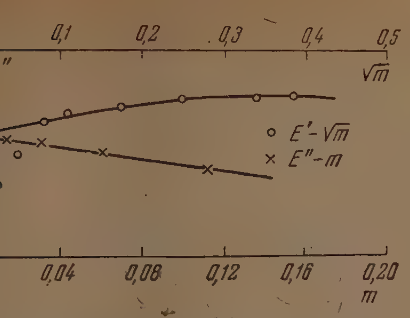
Мы определили нормальный потенциал цепей E_0 двумя способами экстраполяции на нулевую концентрацию следующих функций: 1) $E' = E + 0{,}1183 \lg m$ в координатах $E' - \sqrt{m}$ и 2) $E'' = E + 0{,}1183 \lg m - A \cdot 0{,}1183 \sqrt{m}$ в координатах $E'' - m$.

Таблица 2

Э.д.с. цепей в метаноле при 25° С и статистическая обработка результатов

m	n	$\bar{E}$ вольт	$\sigma^2 \cdot 10^6$	$\sigma_{\bar{E}} \cdot 10^4$	$\varepsilon \cdot 10^3$
$K(Hg)_x$ |KBr| AgBr—Ag в метаноле					
0,000289	17	2,1098	1781	10,6	2,45
0,000630	23	2,0499	908	6,6	1,36
0,002626	22	2,0053	993	6,6	1,44
0,006522	11	1,9905	246	5,0	1,11
0,01230	15	1,9630	190	3,7	0,80
0,03062	10	1,9156	201	4,7	1,06
0,06132	35	1,8879	275	2,8	0,58
0,1128	7	1,8672	321	7,4	1,80
0,1460	6	1,8549	237	6,93	1,78
0,1773*		1,8371			
$Na(Hg)_x$ |NaCl| AgCl—Ag в метаноле					
0,000122	6	2,2103	523	10,2	2,63
0,000680	11	2,2021	1133	10,6	2,37
0,002096	6	2,1609	308	7,9	2,02
0,009354	18	2,0984	239	3,7	0,78
0,01985	9	2,0690	50	2,7	0,61
0,03487	8	2,0530	97	3,7	0,89
0,08095	9	2,0246	57	2,7	0,61
0,1275	8	2,0138	58	2,8	0,67
0,2132	5	1,9884	42	3,2	0,88
0,2396*		1,9840			
$Na(Hg)_x$ |NaBr| AgBr—Ag в метаноле					
0,000632	10	2,0708	1974	14,8	3,35
0,001288	8	2,0549	1518	14,7	3,49
0,003152	10	2,0192	302	5,8	1,32
0,006966	13	1,9819	392	5,7	1,25
0,01263	10	1,9548	248	5,3	1,20
0,02968	9	1,9160	421	7,3	1,68
0,04810	9	1,8938	197	5,0	1,15
0,1096	6	1,8623	91	4,2	1,09
0,2646	5	1,8169	61	1,2	0,34
0,3860	3	1,8159	24	3,5	1,49
0,5466	6	1,8001	105	4,6	1,18
0,7681	3	1,7874	322	1,3	5,33
1,687*		1,7554			
$Na(Hg)_x$ |NaJ| AgJ—Ag в метаноле					
0,000231	7	1,9029	1234	14,4	3,68
0,001955	6	1,8956	378	8,7	2,24
0,003994	9	1,8644	368	6,9	1,58
0,01014	10	1,8178	231	5,1	1,15
0,01863	7	1,7896	112	4,4	1,07
0,03893	6	1,7543	88	8,9	2,41
0,05237	10	1,7384	226	4,0	1,13
0,09552	9	1,7083	122	3,9	0,89
0,2128	6	1,6610	80	9,4	2,30
0,3257	6	1,6413	84	4,6	1,18
0,5572	10	1,5966	388	6,7	1,52
0,9170	6	1,5603	90	4,7	1,22
1,191	10	1,5356	526	7,7	1,74
1,304	6	1,5328	175	5,9	1,52
2,477	6	1,4776	401	9,0	2,30
4,031	4	1,4266	784	14,0	7,71
5,370*		1,3876			

* Насыщенный раствор соли в спирте. Значение э.д.с. для этого раствора рассчитывалось по формуле $E = E_0 - 0{,}1183 \lg (m\gamma^*)_{нас}$.



…2. Зависимость $E' - \sqrt{m}$ и $E'' - m$ для …ци $(Hg)_x$ | KBr | AgBr—Ag в метаноле

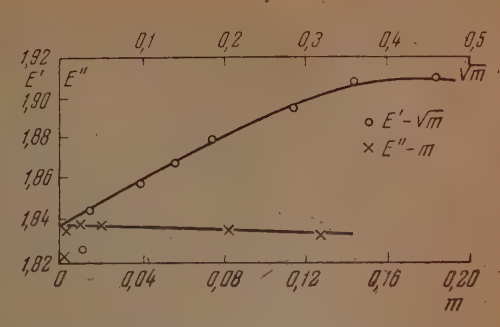
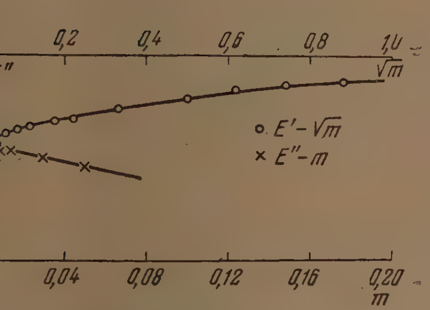


Рис. 3. Зависимость $E' - \sqrt{m}$ и $E'' - m$ для цепи $Na(Hg)_x$ | NaCl | AgCl — Ag в метаноле



…4 Зависимость $E' - \sqrt{m}$ и $E'' - m$ для …и $Na(Hg)_x$ | NaBr | AgBr — Ag в метаноле

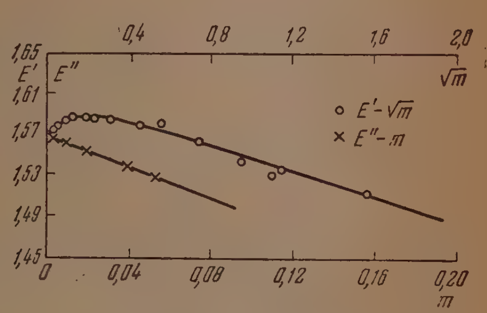


Рис. 5. Зависимость $E' - \sqrt{m}$ и $E'' - m$ для цепи $Na(Hg)_x$ | NaJ | AgJ — Ag в метаноле

Таблица 3

Нормальные потенциалы цепей в метаноле при 25°C

Цепь	Нормальный потенциал E_0 (вольт)
K $(Hg)_x$ |KBr| AgBr—Ag	1,7175
Na $(Hg)_x$ |NaCl| AgCl—Ag	1,8390
Na $(Hg)_x$ |NaBr| AgBr—Ag	1,7130
Na $(Hg)_x$ |NaJ| AgJ—Ag	1,5690

Таблица 4

Нормальные потенциалы электродов в метаноле при 25°C

Электрод		Нормальный потенциал (вольт) электродов
AgCl—Ag	$Ag + Г' \rightleftarrows$ $\rightleftarrows AgГ + e$	+0,0101 [50] (лит. данные)
AgBr—Ag		+0,1328 [55]
AgJ—Ag		+0,2785
K $(Hg)_x$	$Me \rightleftarrows$ $\rightleftarrows Me^+ + e$	+1,8503
Na $(Hg)_x$		+1,8475

Таблица 5

Значения $\lg \gamma^*$ солей в метаноле при 25° С

m	Величины $\lg \gamma^*$			
	KBr	NaCl	NaBr	NaJ
0,01	—0,151	—0,172	—0,128	—0,106
0,02	—0,202	—0,253	—0,164	—0,120
0,04	—0,262	—0,350	—0,216	—0,148
0,06	—0,297	—0,435	—0,253	—0,156
0,08	—0,308	—0,483	—0,278	—0,156
0,10	—0,317	—0,521	—0,308	—0,154
0,12	—0,322	—0,552	—0,317	—0,149
0,14	—0,325	—0,569	—0,335	—0,142
0,16	—0,330	—0,588	—0,347	—0,137
0,18		—0,601	—0,363	—0,117
0,20		—0,615	—0,376	—0,103
0,40			—0,452	—0,040
0,60			—0,496	+0,038
0,80			—0,523	0,083
1,00			—0,540	0,132
1,50			—0,575	0,223
2,00				0,301
2,50				0,378
3,00				0,445
3,50				0,503
4,00				0,560
4,50				

Зависимости $E'—\sqrt{m}$ и $E''—m$ представлены на рис. 2—5. Об метода экстраполяции дали совпадающие результаты при определении $E_($ Необходимость применения второго способа экстраполяции E'' — r была вызвана тем, что в весьма разбавленных растворах точки на график $E'—\sqrt{m}$ (рис. 2—5) не попадают на кривую зависимости $E'—\sqrt{m}$ с теоре тическим дебаевским углом наклона. Так как в таких разбавленных рас творах должен выполняться предельный закон Дебая, то, очевидно, м получили в этих растворах неправильные значения E, а значит и E'.

Заниженные значения E и E' в весьма разбавленных растворах полу чаются вследствие разложения амальгамы спиртом по реакции:

$$2\,\mathrm{Me\,(Hg)}_x + 2\,\mathrm{R\,OH} \rightleftarrows 2\,\mathrm{Me}^+ + 2\,\mathrm{RO}' + \mathrm{H}_2 + 2x\ \mathrm{Hg}.$$

Это ведет к увеличению концентрации Me^+-иона и, следовательн к уменьшению значения E и E'.

Попытка определить увеличение концентрации Me^+-иона после изме рения э.д.с. в весьма разбавленных растворах титрованием спиртово раствора кислотой не увенчалась успехом.

О том, что условия измерения э.д.с. в весьма разбавленных раствора отличаются от таковых в более концентрированных растворах, говори и статистическая обработка результатов [54]. Величины отношени дисперсий $T = \sigma_j^2/\sigma_i^2$ в весьма разбавленных растворах больше погра ничных показателей достоверности T_5. Это значит, что значения э.д. в растворах, для которых $T > T_5$, принадлежат к другой генерально выборке, чем значения э.д.с. в растворах, для которых $T < T_5$. Услови измерения э.д.с. одинаковы в растворах, для которых $T < T_5$, т. е. ра ложение амальгамы для этих растворов можно не принимать во внимани

Действительно, расчет увеличения концентрации ионов щелочного металла методом последовательного приближения подтвердил это предположение. Концентрация ионов щелочного металла в растворах, для которых $T < T_5$, увеличивается на),5—4%, а в растворах, для которых $T > T_5$, на 20—200%.

Поэтому для построения графиков зависимости $E' - \sqrt{m}$ мы принимали во внимание лишь те раство-ры, для которых $T < T_5$.

При определении нормального потенциала E_0 цепи методом экстраполяции $E'' - m$ принимаются во внимание растворы более концентрированные, чем в случае экстраполяции $E' - \sqrt{m}$. В этих растворах разложение амальгамы практически не изменяет концентрации ионов щелочного металла в растворе.

В табл. 3 приводятся значения E_0 наших цепей.

Таблица 6

Сравнение величин $\lg \gamma^*$ и $\lg y^*$ NaCl в метаноле, определенных нами и другими авторами

Концентрация в молях соли на 1 л р-ра	$\lg y^*$. Данные Улиха и др.	$\lg \gamma^*$ Наши данные
0,0001	—0,026	—0,022
0,0005	—0,051	—0,050
0,001	—0,081	—0,065
0,005	—0,152	—0,145
0,01	—0,211	—0,195
0,05	—0,389	—0,445
0,06	—0,435	—0,545

Из значений нормальных потенциалов цепей AgCl — Ag, AgBr—Ag-электродов были вычислены нормальные потенциалы AgJ—Ag, $K(Hg)_x$ и $Na(Hg)_x$-электродов в метаноле (табл. 4).

Из значения э.д.с. и нормальных потенциалов наших цепей был произведен расчет концентрационных коэффициентов активности γ^* по формуле

$$\lg \gamma^* = \frac{E_0 - E + 0{,}1183 \lg m}{0{,}1183}$$

для всех исследованных систем. Значения $\lg \gamma^*$ приведены в табл. 5.

ис. 6. Зависимость $\lg \gamma^* - \sqrt{m}$ для астворов солей в метаноле (*1* — KBr, —NaCl, *3* — NaBr, *4* — NaJ), прямая — предельный закон Дебая

На рис. 6 приведена зависимость $\lg \gamma^* - \sqrt{m}$ для растворов KBr, NaCl, NaBr, NaJ в метаноле.

Тангенс угла наклона кривой $\lg \gamma^* - \sqrt{m}$ для всех солей в пределе совпадает с теоретическим. Для растворов KBr, NaCl и NaBr значения $\lg \gamma^*$ монотонно уменьшаются при постепенном увеличении концентрации соли, а для растворов NaJ кривая зависимости $\lg \gamma^* - \sqrt{m}$ проходит через минимум при $\sqrt{m} = 0{,}25$. KBr, NaCl, NaBr сравнительно мало растворимы в метаноле, NaJ — хорошо растворимая соль.

В табл. 6 приведены значения коэффициентов активности в метаноле о нашим данным и по данным работ [13]. При сравнении наших данных с данными других авторов следует помнить, что мы выражали оэффициенты активности в моляльной шкале $\lg \gamma^*$ (концентрация выажена в молях соли на 1000 г растворителя — m). Все остальные вторы выражали коэффициенты активности в молярной шкале $\lg y^*$ концентрация выражена в молях соли на 1 л раствора — c).

Значения $\lg \gamma^*$ солей относятся к тем значениям моляльности m, которые соответствуют приведенным в табл. 6 значениям молярности c.

При сравнении данных, приведенных в табл. 6, видно, что в разбавленных растворах наши данные практически совпадают с данными других авторов для растворов NaCl в метаноле. В более концентрированных растворах наблюдается расхождение между нашими данными и данными других авторов. Это неудивительно, так как $\lg \gamma^*$ не равен тождественно $\lg y^*$, а отличается от последнего по уравнению

$$\lg \gamma^* = \lg y^* + \lg\left(\frac{d}{d_0} - \frac{cM_2}{1000}\right).$$

В разбавленных растворах $\lg\left(\frac{d}{d_0} - \frac{cM_2}{1000}\right)$ стремится к нулю, и, следовательно, $[\lg \gamma^* = \lg y^*]_{c \to 0}$, что и наблюдается.

Мы рассчитали также величины $\lg \gamma_0$ для каждой исследуемой соли в метаноле по формуле

$$\lg \gamma_0 = \frac{E_0 - E_0^*}{RT},$$

где E_0 и E_0^* — нормальные потенциалы одной и той же цепи в воде и в метаноле.

Значения $\lg \gamma_0$ солей приведены в табл. 7.

Таблица 7

Величины $\lg \gamma_0$ солей в метаноле при 25°С

Соль	$\lg \gamma_0$	Соль	$\lg \gamma_0$
KBr	1,84	NaBr	1,51
NaCl	1,79	NaJ	1,01

ВЫВОДЫ

1. Измерена при 25°С э.д.с цепей типа $Me(Hg)_x \mid MeГ \mid AgГ - Ag$ в метаноле, где MeГ — галоидная соль щелочного металла (KBr, NaCl, NaBr и NaJ соответственно).

2. Определены значения нормальных потенциалов указанных цепей и отдельных электродов в метаноле.

3. Рассчитаны значения $\lg \gamma^*$ и $\lg \gamma_0$ для растворов KBr, NaCl, NaBr и NaJ в метаноле.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила 13. XII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, Журн. физ. химии, 23, вып. 5, 647, 1949.
2. Н. А. Измайлов, Труды Института химии ХГУ, 10, 5, 1953.
3. R. H. Stokes, R. A. Robinson, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 1870, 1948; R. A. Robinson, R. H. Stokes, Ann. N. Y. Acad. Sci., 51, 593, 1949.
4. Л. В. Писаржевский, Свободная энергия химической реакции и растворитель, М., 1912.
5. П. Вальден, Труды юбилейного Менделеевского съезда, Изд-во АН СССР, т. 1, стр. 53, 1937.
6. S. N. Brönsted. Zs. phys. Chem., Abt. A, 169, 52, 1934.
7. Л. В. Писаржевский, М. Розенберг, Электрон в химии растворов и в электрохимии, Госиздат Украины, стр. 80, 1923.

8. О. І. Бродський, Досліди з термодінаміки та електрохімі розчинів, Техвидав, Харків — Дніпропетровськ, 1931.
9. Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии Госхимиздат, М.—Л., стр. 229, 1951.
10. Н. А. Измайлов, Влияние растворителей на силу кислот, Докторская дис сертация, Харьков, 1947.
11. В. А. Плесков, Усп. химии, 16, вып. 3, 245, 1945.
12. Г. Харнед, Б. Оуэн, Физхимия растворов, ИЛ, М., стр. 311—337, 347—348, 1952.
13. J. H. Wolfenden, C. P. Wright, M. L. R. Kane, R. S. Buckley Trans. Farad. Soc., 23, 421, 1927; H. Ulich, G. Spegel. Zs. phys. Chem. A 177, 103, 1936—1937.
14. J. R. Partington, H. G. Simpson, Trans. Farad. Soc., 26, 625, 1930
15. J. N. Pearce, M. L. Dowell, Journ. Phys. Chem., 40, 845, 1936; Proc Jowa Acad. Sci., 40, 93, 1933.
16. Ф. И. Трахтенберг, А. И. Бродский, Журн. физ. химии, 10, 725 1937.
17. Ф. J. Трахтенберг, Вісті інституту фізхімії ім. Пісаржевського АН УРСР 11, 99, 1938.
18. G. Aokerlof, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 2353, 1930.
19. B. B. Owen, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 1926, 1933.
20. J. Butler, A. R. Gordon, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 2276, 1948.
21. L. A. Hansen, J. W. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 2759, 1930
22. F. H. Mc. Daugall, Ch. E. Bartsch, Journ. Phys. Chem., 40, 649 1936.
23. E. Hogge, A. B. Garrett, Journ. Amer. Chem. Soc., 63, 1089, 1941.
24. O. D. Black, A. B. Garrett, Journ. Amer. Chem. Soc., 65, 862, 1943
25. A. B. Garrett, R. Bryant, G. H. Kiefer, Journ. Amer. Chem Soc., 65, 1905, 1943.
26. J. C. James, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 3243, 1949.
27. J. E. Rici, G. J. Nesse, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 2305, 1942.
28. J. E. Rici, A. O. Leo, Journ. Phys. Chem., 45, 1095, 1941.
29. M. V. Noble, A. B. Garrett, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 231, 1944
30. Е. Н. Васенко, Журн. физ. химии, 21, 361, 1947; 22, 999, 1948; 23, 959, 1949
31. G. Spiegel, H. Ulich, Zs. phys. Chem., A 178, 187, 1936—1937.
32. R. P. Seward, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 2610, 1934.
33. R. P. Seward, C. H. Hamblet, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 554, 1932
34. A. W. Scholl, A. W. Hitchison, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 3081 1953.
35. L. P. Hammett, A. J. Deyrop, Journ. Amer. Chem. Soc., 55,1900, 1933.
36. Н. С. Николаев, И. В. Тананаев, Изв. Сектора физ.-хим. анализа 20, 184, 1950.
37. W. G. Eversole, T. F. Hart, G. H. Wagner, Journ. Phys. Chem., 47, 703, 1943.
38. W. G. Eversole, A. L. Hanson, Journ. Phys. Chem., 47, 1, 1943.
39. H. W. Ritchey, H. Hunt, Journ. Phys. Chem., 40, 407, 1936.
40. W. E. Larson, H. Hunt, Journ. Phys. Chem., 39, 877, 1935.
41. V. J. Anhorn, H. Hunt, Journ. Phys. Chem., 45, 451, 1941.
42. Н. А. Измайлов, В. В. Александров, Труды Института химии ХГУ, 9, 207, 1951.
43. Сборник практических работ по физической химии, под редакцией Никольского Б. П., вып. 1, Изд-во ЛГУ, стр. 14, 1951.
44. В. Оствальд, Р. Лютер, С. Друккер, Физ.-хим. измерения, ОНТИ, Госхимтехиздат, Л., ч. 1, стр. 148, 1934.
45. J. K. Taylor, E. R. Smidt, Journ. Research Nat. Bur. Standards, 22, 307, 1939; A. S. Keston, Journ. Amer. Chem. Soc., 57, 1671, 1935; B.B. Owen, Journ. Amer. Chem. Soc., 57, 1526, 1935.
46. Дж. Гаррисон, Р. Лорд, Дж. Лифбуров, Практическая спектроскопия, ИЛ, М., стр. 444, 1950.
47. К. Вейгланд, Методы эксперимента в органической химии, ИЛ, М., ч. 1, стр. 153, 1951.
48. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы, Госхимиздат, М. — Л., 1947.
49. Н. А. Измайлов, И. Ф. Забара, Журн. физ. химии, 20, 165, 1946.
50. Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов, ИИЛ, М., 1952, стр. 319 и 348.
51. А. И. Бродский, Физическая химия, Госнаучтехиздат, хим. литература, М.—Л., т. II, 1948, стр. 743.
52. С. Глестон, Введение в электрохимию, ИЛ, М., стр. 736, 1951.
53. B. Owen, L. Foering, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 1575, 1936.
54. Н. П. Комарь, Журн. аналит. химии, 23, 647, 1949.
55. E. W. Kanning, A. N. Connbel, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 517, 1942.

ЗАВИСИМОСТЬ СПЛОШНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ И РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛИМИДОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И РАСТВОРИТЕЛЯ

В. П. Клочков

Большому числу ароматических соединений свойственны, как известно, сплошные полосы в спектрах поглощения и флуоресценции. Для таких спектров выявлен ряд общих закономерностей [1—7].

Было, в частности, доказано, что сплошные спектры, свойственные сложным молекулам, обусловлены сильными внутримолекулярными взаимодействиями [6]. Было предложено подразделение спектров на модуляционные и спектры затухания в зависимости от их свойств и механизма образования [7].

Вопросам влияния вида и положения замещающих групп, рода растворителя и температуры на спектры поглощения растворов сложных органических соединений уделяется большое внимание в литературе [8—13]. Спектры разреженных паров исследовались значительно реже вследствие больших экспериментальных трудностей. Такого рода исследования тем не менее необходимы для получения сведений о процессах, происходящих при взаимодействии вещества со светом.

В задачу настоящей работы входило систематическое исследование зависимости спектров поглощения и испускания молекул сложных органических соединений от степени их сложности, а также от внешних воздействий. Исследовались спектры паров и растворов.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Исследования спектров флуоресценции проводились на установке, аналогичной описанной Б. С. Непорентом [4]. Приемником энергии служил фотоумножитель ФЭУ-18, фототоки которого усиливались усилителем постоянного тока.

Для измерения поглощения паров при участии Л. М. Оранского была собрана спектральная фотоэлектрическая установка, схема которой приведена на рис. 1. При установке зеркал *А* и *Г* в положение *1—1* параллельный пучок света источника *S* после отражения от зеркал *А* и *Б* проходит через кварцевую кювету *К* с парами вещества и фокусируется линзой $Л_2$ на щель монохроматора *М*. В положении *2—2* зеркал *А* и *Г* свет, отражаясь от зеркал *Б* и *Г*, попадает на щель монохроматора *М*, минуя кювету.

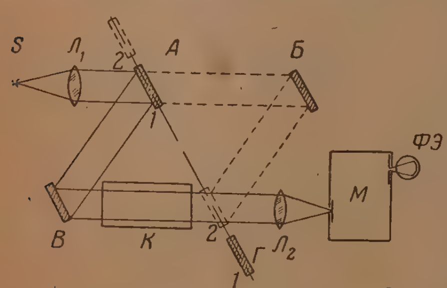


Рис. 1. Схема установки для исследования поглощения паров

Источником света в ультрафиолетовой области служила водородная лампа, в видимой — лампа накаливания. Применялся призменный монохроматор *М* с кварцевой оптикой (относительное отверстие 1 : 3,5; дисперсия для $\lambda=300$ mμ равна 65 Å/мм, для $\lambda=500$ mμ—340 Å/мм). Приемно-регистрирующая часть собрана по схеме, примененной в спектрофотометре СФ-4.

Исследуемое вещество помещалось в отросток кварцевой кюветы, длина которой составляла 400 мм. При помощи второго отростка кювета соединялась с вакуумной системой через сухой затвор. Кювета помещалась в разъемную горизонтальную печь. Давление паров определялось температурой вертикальной цилиндрической печи, в которой находился отросток с веществом. Температура первой печи поддерживалась постоянной в пределах 3°С, а второй — 0,1°С при помощи контактных термометров, связанных с электромагнитными реле.

Измерения спектров поглощения растворов производились на спектрофотометре СФ-4.

В качестве объектов исследований были выбраны фталимид и его производные*, в большинстве своем хорошо флуоресцирующие как в газообразном, так и в растворенном состояниях.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ

Изучались спектры поглощения и флуоресценции паров пятнадцати веществ. Результаты основных исследований приведены на рис. 2—4. Здесь же приведены структурные формулы исследованных веществ.

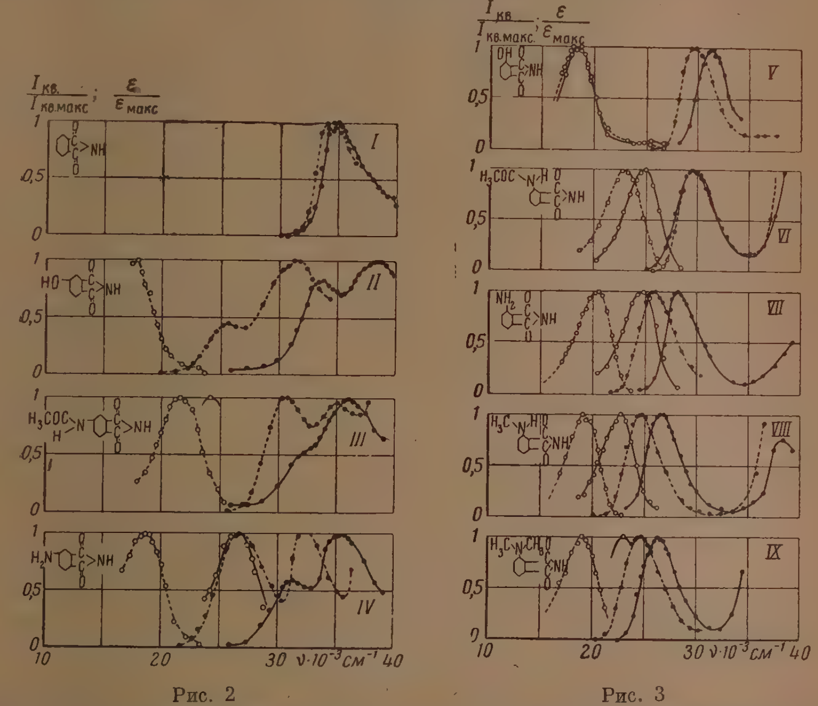


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Спектры поглощения и флуоресценции фталимида и 4-замещенных фталимидов в парах и растворах. ● — поглощение, ○ — флуоресценция; ——— пары, — — — растворы

Рис. 3. Спектры поглощения и флуоресценции 3-замещенных фталимидов в парах и растворах. ● — поглощение, ○ — флуоресценция; ——— пары, — — — растворы

На рис. 2 изображены спектры фталимида и его 4-замещенных, на рис. 3 — спектры 3-замещенных и на рис. 4 — спектры 3,6-дизамещенных фталимидов **. По оси ординат отложено относительное значение спектрального коэффициента поглощения и спектральной интенсивности флуоресценции, выраженной в числе квантов.

Спектр поглощения паров фталимида имеет ясно выраженную структуру, а все его производные обладают сплошными спектрами. Спектры на рисунках расположены в ряд по величине смещения в красную сторону полосы поглощения производных паров относительно полосы поглощения паров фталимида. В этой же последовательности происходит изменение характера спектра [6, 7]. Согласно классификации, предложенной

* Все исследованные вещества были предоставлены В. В. Зелинским, которому автор выражает свою признательность.

** Спектры XIV и XV заимствованы из литературных данных [6].

Б. С. Непорентом [6, 7], спектры паров всех исследованных 3-замещенных фталимидов (V—IX), а также 3,6-диацетамидофталимида (X) относятся к группе модуляционных спектров. Эти спектры подчиняются закону зеркальной симметрии В. Л. Левшина (табл. 1). Спектры 4-замещенных фталимидов будут рассмотрены ниже. Вещества XIV и XV обладают спектрами затухания. В этом случае спектры симметричны в шкале длин волн, т. е. их ширина определяется соотношением: $\Delta\nu = K\nu_{ср}^2$, где $\nu_{ср}$ — некоторая средняя частота, приблизительно совпадающая с положением максимума спектральной кривой. Коэффициент K имеет одинаковую величину для обоих веществ [14] и равен примерно полуширине этих спектров в шкале длин волн, т. е. $K \approx \Delta\lambda$. Модуляционные спектры V — X и спектры затухания XIV — XV представляют два предельных случая: первым отвечают значения вероятности W, достаточные для образования подлинно сплошных спектров, а вторым свойственна настолько большая вероятность W, что исключается независимое рассмотрение электронных и колебательных состояний молекулы [6, 7]. Спектры XI—XIII занимают промежуточное положение. Полуширина этих спектров пропорциональна некоторой средней частоте, $\Delta\nu = m\nu_{ср}$. В работе [14] приведены значения коэффициента m при $\nu_{ср} = \nu_{макс}$. Эти значения m приблизительно равны $\Delta[\lg\nu]$ — полуширине спектра в логарифмической шкале частот. К спектрам 4-замещенных фталимидов предложенный Б. С. Непорентом критерий принадлежности спектра к тому или иному виду непосредственно не применим, так как в их спектрах поглощения перекрываются первая и вторая полосы. Однако, поскольку эти спектры сдвинуты меньше в длинноволновую сторону, чем спектры 3-замещенных фталимидов, следует ожидать их модуляционного характера. В пользу этого же предположения говорит равенство по ширине спектров флуоресценции паров и раствора в изобутиловом спирте 4-аминофталимида (табл. 1, а также см. ниже).

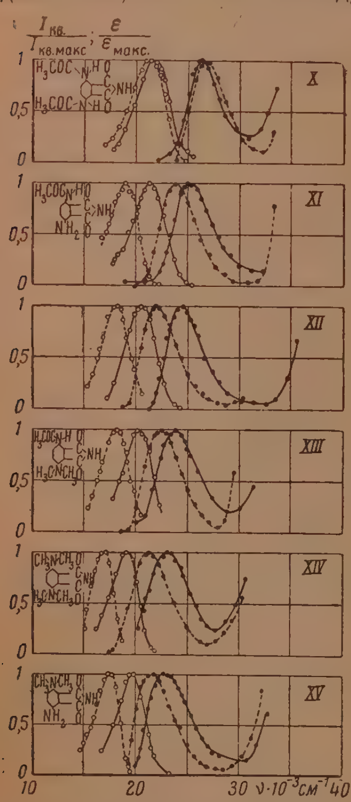


Рис. 4. Спектры поглощения и флуоресценции 3,6-дизамещенных фталимидов в парах и растворах. ● — поглощение, ○ — флуоресценция; ——— пары, — — растворы. *XII* — 3,6-диаминофталимид.

Переход от модуляционных спектров к спектрам затухания происходит по мере продвижения спектров в длинноволновую сторону. Сдвиг спектра зависит от вида замещающих групп. Наименьшее смещение вызывает присоединение группы —OH. Затем идут —$NHCOCH_3$,—NH_2,—$NHCH_3$ и наибольший сдвиг наблюдается при присоединении группы — $N(CH_3)_2$. Этот порядок не зависит от положения заместителя и одинаков как для 3- и 4-замещенных, так и для дизамещенных фталимидов. Исключение представляет 3,6-тетраметилдиаминофталимид (XIV), спектр которого лежит в более коротковолновой области, чем спектр 3-диметиламино-6-аминофталимида (XV). Подобное уменьшение величины смещения спектра при наличии двух одинаковых симметрично расположенных заместителей заметно также для веществ X и XII и наблюдалось уже ранее [15]. Это отступление от общей закономерности, вероятно, является следствием большей симметрии молекулы XIV.

Таблица 1

Полуширина и положение максимума полос поглощения и флуоресценции и асимметрия полос поглощения паров

	Название вещества	Δν, см⁻¹				$\nu_{макс}$, см⁻¹		A, см⁻¹
		Пары		Растворы в спиртах		Пары		Асимметрия
		погл.	флуор.	погл.	флуор.	погл.	флуор.	
I	Фталимид	—	—	5100	—	34100* 35150	—	—
II	4-Оксифталимид	—	—	—	—	33500	—	—
III	4-Ацетамидофталимид	—	—	—	4300	32000	24500	—
IV	4-Аминофталимид	—	4000	—	4000	31300	26500	—
V	3-Оксифталимид	3350	3400	3800	3800	31300	18600	300
VI	3-Ацетамидофталимид	4100	4000	4050	4200	29650	24800	500
VII	3-Аминофталимид	3950	4050	4050	4000	28300	24700	650
VIII	3-Метиламинофталимид	3850	3900	3850	3850	26700	22700	650
IX	3-Диметиламинофталимид	4000	—	4200	4000	26300	22600	700
X	3,6-Диацетамидофталимид	3800	3900	4100	4100	26300	21500	750
XI	3-Ацетамидо-6-аминофталимид	4500	3900	4100	3400	25100	21300	1100
XII	3,6-Диаминофталимид	4200	3500	4150	3200	24500	20500	1000
XIII	3-Ацетамидо-6-диметиламинофталимид	4600	3500	4150	3200	23800	20300	1200
XIV	3,6-Тетраметилдиаминофталимид	4850	3200	4400	2600	23200	19100	600
XV	3-Диметиламино-6-аминофталимид	4850	3300	4200	2800	22800	19800	1450

* $\nu_{макс}$ дано при $t = 195$°C.

В изученном нами ряду производных фталимида с электродонорными замещающими группами смещение спектра происходит всегда в длинноволновую сторону относительно спектра фталимида и зависит от электроотрицательности замещающих групп. Производных фталимида с акцепторными замещающими группами в нашем распоряжении не было. Однако можно привести литературные данные [15, 16], из которых видно, что усиление как донорных, так и акцепторных свойств замещающих групп сдвигает спектр производных бензола в длинноволновую область. Эти факты показывают, что величина сдвига зависит от различия электроотрицательностей замещающей группы и остатка молекулы: чем больше это различие, тем больше смещение спектра.

На положение и форму спектра большое влияние оказывает симметрия строения молекулы. По мере приближения заместителя к оси симметрии скелета молекулы сдвиг спектра и его асимметрия уменьшаются.

Такой вывод следует из сравнения спектров 3- и 4-замещенных фталимидов: длинноволновые полосы первых менее симметричны и расположены в области больших длин волн (рис. 2 и 3).

Форма полос, как показано в [14], хорошо описывается формулой, предложенной Б. С. Непорентом [6]. Из формулы следует, что форма полосы полностью определяется ее полушириной и асимметрией. Под асимметрией A мы понимаем разность ветвей полуширины $a - b$ (рис. 5). В спектрах поглощения паров при переходе от одного заместителя к другому в указанном выше порядке, асимметрия полосы возрастает (табл. 1). Для 4-замещенных фталимидов асимметрию не удалось измерить вслед-

ствие перекрывания полос. Тем не менее из рис. 2 и 3 можно видеть, что эти полосы поглощения более симметричны, чем полосы 3-замещенных фталимидов. Из табл. 1 следует также, что, кроме возрастания величины асимметрии A, по мере смещения полос поглощения паров в длинноволновую область, наблюдается еще и аддитивность величины A в случае дизамещенных фталимидов. Однако эта аддитивность наблюдается только для производных фталимида с разными замещающими группами в положениях 3 и 6 (XI, XIII, XV). При наличии двух одинаковых заместителей (X, XII, XIV) имеет место отступление от аддитивности, а именно: асимметрия всегда меньше, чем следовало бы ожидать. Этот факт указывает на наличие связи положения и формы полос с симметрией молекулы.

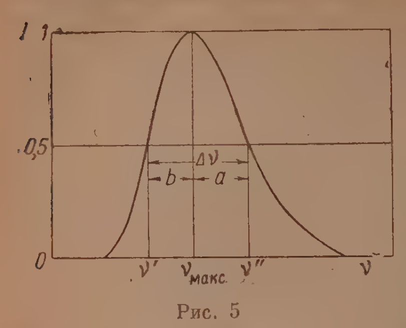


Рис. 5

ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРОВ ОТ РАСТВОРИТЕЛЯ

Исследование положения и формы полос поглощения и флуоресценции замещенных фталимидов в зависимости от рода растворителя и сравнение их со спектрами паров проводились как для полярных, так и для нейтральных растворителей: воды, этилового, изобутилового и изоамилового спиртов, диоксана, ацетона, ксилола, толуола и четыреххлористого углерода. На рис. 2, 3 и 4 вместе со спектрами паров изображены спектры поглощения и флуоресценции растворов фталимидов в изоамиловом и изобутиловом спиртах. Как показал опыт, спектры значительно меняются при переходе от одного из этих растворителей к другому. Из рисунков видно, что при переходе от паров к растворам спектры поглощения и флуоресценции, как правило, смещаются в длинноволновую сторону, изменяя несколько свою форму: увеличивается асимметрия полос. Исключение из общего правила представляет спектр поглощения раствора 3,6-диацетамидофталимида (X), который сдвинут в коротковолновую сторону по отношению к спектрам паров. Спектр поглощения 3-ацетамидофталимида (VI) почти не испытывает смещения при переходе от паров к растворам. Спектры флуоресценции паров и растворов 3- и 4-оксифталимидов (V и II) выделяются аномально большим сдвигом относительно спектров поглощения.

В табл. 2 приведены положения максимумов спектральных полос для различных растворов шести замещенных фталимидов. Эти данные иллюстрируются рис. 6 и 7. Растворители расположены в ряд по мере увеличения их диэлектрической постоянной. Как видно из таблицы, спектры флуоресценции при этом смещаются в длинноволновую сторону. По отношению к спектрам поглощения нельзя говорить о какой-либо определенной зависимости от диэлектрической постоянной: для одних веществ (V, VII, XII) наблюдается сдвиг в длинноволновую область, а для других — в коротковолновую (VI, X) с увеличением диэлектрической постоянной. Спектры поглощения растворов 3,6-тетраметилдиаминофталимида (XIV) в ксилоле, диоксане, ацетоне и этиловом спирте приблизительно совпадают, а спектр водного раствора расположен в коротковолновой области.

Спектры флуоресценции при переходе от одного растворителя к другому смещаются сильнее, чем спектры поглощения (табл. 2).

Деление спектров на модуляционные и спектры затухания сохраняется и в растворах. При переходе от паров к растворам в различных растворителях спектры затухания смещаются и изменяются по ширине в соответ-

ствии с соотношением: $\Delta\nu = K\nu^2_{cp}$, т. е. характер их во всех случаях сохраняется. Значения коэффициента K сохраняют свою величину во всех растворителях. Характер модуляционных и промежуточных спектров

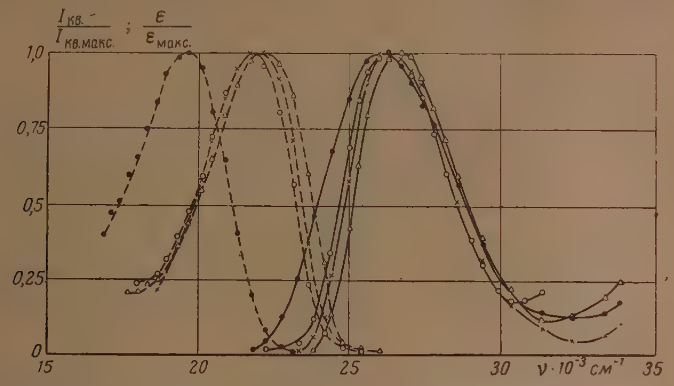


Рис. 6. Спектры поглощения и флуоресценции 3-аминофталимида в зависимости от растворителя. ——— поглощение, — — — флуоресценция; △ — в ксилоле, × — в диоксане, ○ — в ацетоне, ● — в воде

в ряде случаев меняется, а именно: при растворении в воде вещества VII происходит переход от модуляционных спектров к промежуточным, а также переход от промежуточных спектров XII к спектрам затухания.

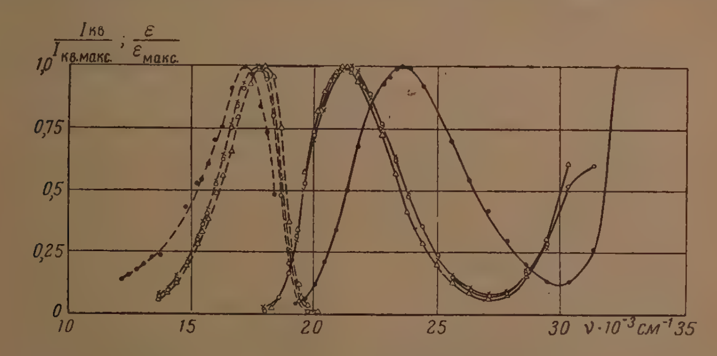


Рис. 7. Спектры поглощения и флуоресценции 3,6-тетраметилдиаминофталимида в зависимости от растворителя. ——— поглощение, — — — флуоресценция; △ — в ксилоле, × — в диоксане, ○ — в ацетоне, ● — в воде

При переходе от паров к растворам в различных растворителях модуляционные и промежуточные спектры в целом смещаются сильнее, чем спектры затухания. Указанные факты находятся в согласии с представлениями о природе и происхождении спектров, развитыми Б. С. Непорентом.

Следует сделать еще несколько замечаний о спектрах фталимида. Спектр поглощения паров фталимида не относится к сплошным спектрам (рис. 8). В растворах при переходе от одного растворителя к другому наблюдается постепенный переход от структурного спектра к сплошному (табл. 2). При растворении в четыреххлористом углероде спектр фталимида, оставаясь структурным, несколько смещается в длинноволновую

Таблица 2

Положение максимумов (в $см^{-1}$) спектральных полос поглощения и флуоресценции замещенных фталимидов в разных растворителях

Вещество	Пары		Ксилол		Диоксан		Ацетон		Этиловый спирт		Вода	
	погл.	флуор.	погл.	флуор.	погл.	флуор.	погл.	флуор.	погл.	флуор.	погл.	флуор.
I*	34100** 35150	—	34200	—	34200	—	—	—	34200	—	33600	—
II	29650	24800	29000***	—	29000	23500	—	—	29550	23000	29650	22400
VII	28300	24700	27750	22200	26400	22000	26400	21800	25800	20350	26150	19500
X	26300	21500	25500***	—	26000	21500	26300	—	26800	21200	27750	20650
XII	24500	20500	22900	19100	22500	18900	22350	18900	22200	18100	22800	18100
XIV	23200	19100	21250	17900	21400	17750	21300	17700	21400	16900	22750	17100

* Раствор в четыреххлористом углероде; $\nu_{макс}$ равно 33600 и 34550 $см^{-1}$.

** $\nu_{макс}$ дано при $t = 195°C$.

*** Раствор в бензоле.

сторону. Растворы в этиловом спирте, диоксане, ксилоле и толуоле обладают уже сплошными спектрами лишь с намеком на структуру и по положению совпадают со спектром в четыреххлористом углероде. Спектр поглощения фталимида в воде сдвинут еще больше в длинноволновую сторону и относится к сплошным спектрам растворов, с характерной для таковых большой асимметрией.

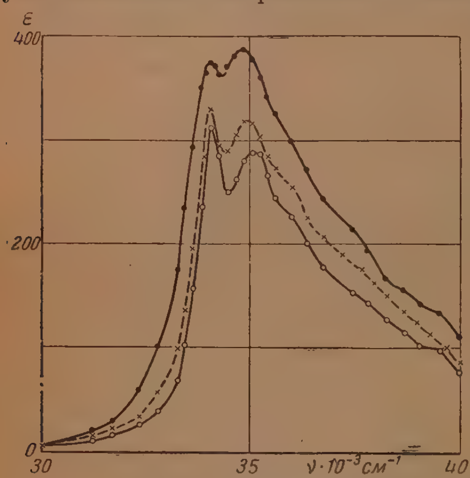


Рис. 8. Спектры поглощения паров фталимида. ○ — $t = 195°C$; × — $t = 243°C$; ● — $t = 345°C$

ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Спектры паров исследовались в интервале температур от 150 до 350° С. Расширение интервала температур в сторону повышения невозможно вследствие разложения вещества, а в сторону понижения — связано с необходимостью применения длинного оптического пути при исследовании поглощения и с необходимостью повышения чувствительности при исследовании спектров флуоресценции. Спектры растворов в зависимости от температуры исследовались в изоамиловом, изобутиловом и, в отдельных случаях, этиловом спиртах. Исследования проводились в интервале температур от —60 до +85° С. Выбор высших спиртов в качестве растворителей обусловлен их относительно высокой температурой кипения. При переходе от одного спирта к другому спектры изменяются мало.

Коэффициент поглощения паров всех исследованных веществ (VII, VIII, XII, XIII, XIV и XV) растет с увеличением температуры. При этом положение и форма спектров поглощения и флуоресценции паров мало

меняются (рис. 9 и 10). Эта слабая температурная зависимость выражена несколько сильнее для спектров затухания (XIV и XV *). Структура

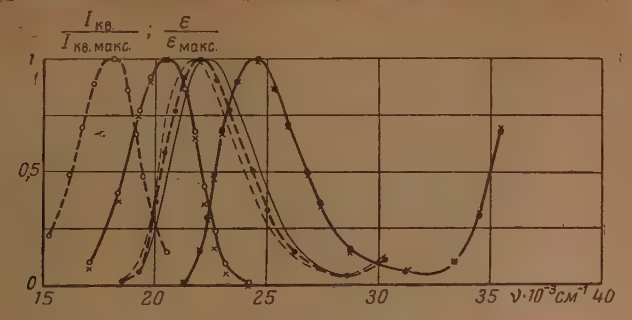


Рис. 9. Зависимость спектров поглощения и флуоресценции паров и растворов 3,6-диаминофталимида от температуры. ——— пары; поглощение: ● — t=270°C, × — t =355°C; флуоресценция: ○ — t =270°C, × — t =355°C; — — — раствор; поглощение: ——— t =—61°C, ● — t = +20°C, — t = + +85°C; флуоресценция; ○ — t = + 20°C

спектра поглощения фталимида имеет тенденцию к исчезновению при повышении температуры (рис. 8). Флуоресценцию паров фталимида обнаружить не удалось.

В растворах в зависимости от температуры были исследованы спектры поглощения и флуоресценции веществ IV, VII и X и спектры

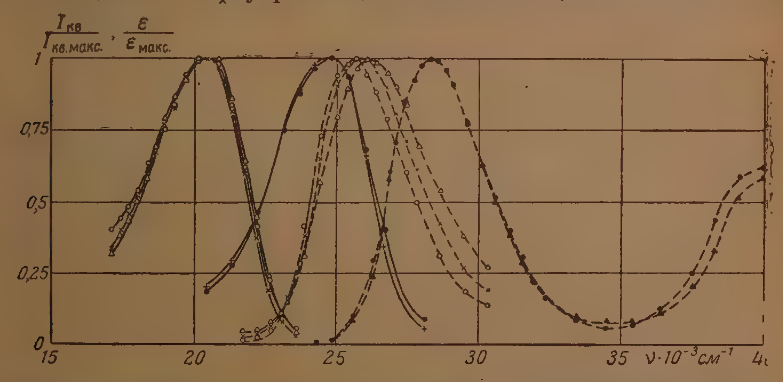


Рис. 10. Зависимость спектров поглощения и флуоресценции паров и растворов 3-аминофталимида от температуры. — — — поглощение; пары: □ — t = 204°C; ● — t = 332°C; раствор: ○ — t =— 60°C, × — t = +20°C, △ — t = + 85°C; ——— флуоресценция; пары: + — t = 240°C, ● — t = = 320°C; раствор: ○ — t =— 60°C, × — t = + 20°C, △ — t = + 85°C

поглощения V, IX, XII, XIII и XIV. Спектры флуоресценции растворов, так же как и спектры паров, мало зависят от температуры (рис. 8 и табл. 3). Более сильную зависимость обнаруживают спектры поглощения, которые при повышении температуры раствора обычно смещаются в сторону спектров паров (рис. 9 и 10). Этому правилу подчиняются все модуляционные спектры, а также все спектры промежуточной группы (положение спектра XIII не меняется с температурой). Спектр затухания XIV незначительно смещается в длинноволновую сторону при изменении температуры от —58 до +20° C; при дальнейшем повышении температуры до +85° C его положение и форма практически не меняются.

* Спектры XIV и XV заимствованы из литературных данных [6].

Сдвиг спектра раствора с повышением температуры в сторону спектра паров можно объяснить нарушением преимущественной ориентации молекул растворителя относительно молекул растворенного вещества. Это нарушение приводит, повидимому, к ослаблению воздействия растворителя на электронные состояния поглощающих молекул.

Таблица 3

Положение максимумов полос поглощения и флуоресценции растворов и их полуширина (в $см^{-1}$) в зависимости от температуры (°C)

Вещество	Поглощение				Флуоресценция		
	—60	—20	+20	+85	—48	+20	+85
IV	26200	26700	26700	27300	19000 (3850)*	19000 (4000)	19000 (4050)
V	29450 (3700)	— —	29600 (3800)	29700** (3850)	— —	18300 (3800)	— —
VII	25600 (3800)	27500 (3800)	25800 (4050)	26000 (4500)	20350 (4050)	20350 (4000)	20350 (4050)
IX	24600 (3950)	24600 (4000)	24600 (4200)	24600** (4450)	— —	19100 (4000)	— —
X	26900 (4100)	26800 (4100)	26800 (4100)	26600** (4150)	21200 (4100)	21200 (4100)	21200** (4150)
XII	21700 (3900)	21800 (3900)	22200 (4150)	22350 (4150)	— —	18100 (3200)	— —
XIII	22350 (4100)	22350 (4100)	22350 (4150)	22350 (4200)	— —	18100 (3200)	— —
XIV	21550 (4550)	21500 (4550)	21400 (4400)	21350 (4450)	— —	16900 (2600)	— —

* В скобках даны значения полуширины полос.
** Вещество исследовалось при $t = +70$°C.

При повышении температуры, кроме сдвига спектров поглощения наблюдается также и расширение их. Величина и характер расширения меняются от вещества к веществу. Форма модуляционных спектров VI и X практически не зависит от температуры; полуширина спектров VII и IX при температурах —60 и —20° С остается постоянной, а при дальнейшем повышении температуры довольно резко растет (табл. 3). Отметим, что полуширина спектров поглощения X при всех температурах, а спектров VII и IX — при низких, в пределах ошибок опыта равна полуширине соответствующих спектров флуоресценции, которые не меняются при изменении температуры, и приблизительно совпадает с полушириной спектров паров (табл. 1 и 3). Спектры поглощения XII и XIII, относящиеся к промежуточной группе, а также спектр затухания XIV очень мало меняются по ширине в интервале температур от —60 до +85° С. Расширение модуляционных спектров, как наиболее простых, при повышении температуры, вероятно, связано также с увеличением подвижности молекул растворителя, воздействующих на колебательную систему поглощающих молекул. Отсутствие расширения у промежуточных спектров и спектров затухания, в согласии с [6 и 7], объясняется сильными внутримолекулярными взаимодействиями.

В заключение пользуюсь случаем выразить благодарность Б. С. Непоренту за руководство при выполнении настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы сплошные спектры поглощения и флуоресценции паров и растворов замещенных фталимидов в зависимости от их строения, а также от температуры и рода растворителя.

2. Установлено, что по мере смещения первой полосы поглощения паров в длинноволновую сторону происходит переход от структурных спект-

ров к сплошным и, далее, от модуляционных к спектрам затухания. Параллельно с этим наблюдается уменьшение симметрии полос. Наличие в молекуле двух одинаковых заместителей в симметричных положениях 3 и 6 вызывает увеличение симметрии полос.

3. Величина сдвига зависит от различия электроотрицательностей замещающей группы и остатка молекулы: чем больше это различие, тем больше смещение спектра.

4. Спектры растворов, как правило, смещены относительно спектров паров в сторону больших длин волн.

5. Деление спектров на модуляционные и спектры затухания сохраняется в основном и при переходе к растворам. Растворитель в соответствии с представлениями, развитыми Б. С. Непорентом, сильнее действует на модуляционные спектры, чем на спектры затухания.

6. Спектры поглощения и флуоресценции паров почти не зависят от температуры в интервале от 150 до 350° С.

7. Спектры поглощения растворов смещаются, как правило, в сторону спектров паров при повышении температуры. Одновременно с этим модуляционные спектры расширяются, а промежуточные и спектры затухания остаются неизменными по ширине. Сдвиг и расширение спектров связаны, повидимому, с увеличением подвижности молекул растворителя, приводящей к изменению воздействия на электронные и колебательные состояния поглощающих молекул.

Поступила
18. XII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. П. Кравец, Изв. Моск. инженерн. училища, ч. II, 1912.
2. С. И. Вавилов, Phil. Mag., 43, 307, 1922.
3. В. Л. Левшин, Журн. физ. химии, 9, 1, 1937.
4. Б. С. Непорент, Журн. физ. химии, 21, 1111, 1947.
5. Б. С. Непорент, Журн. физ. химии, 24, 1219, 1950.
6. Б. С. Непорент, ЖЭТФ, 21, 172, 1951.
7. Б. С. Непорент, Изв. АН СССР, сер. физ., 25, 533, 1951.
8. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд-во АН СССР, Л., 1947.
9. B. Twarowska, Acta Phys. Pol., 2, 267, 273, 1933.
10. А. А. Шишловский, ДАН, 15, 29, 1937.
11. V. J. Hammand, W. G. Price, J. P. Teegan a. A. D. Walsh, Discuss. Farad. Soc., No 9, 53, 1950.
12. R. C. Hirt a. D. J. Salley, Journ. Chem. Phys., 21, 1181, 1953.
13. R. H. Peters a. H. H. Susser, Journ. Chem. Soc., 2101, 1953.
14. Б. С. Непорент, В. В. Зелинский и В. П. Клочков, ДАН, 92, 927, 1953.
15. L. Doub a. J. M. Vandenbelt, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 2714, 1947.
16. H. E. Ungnade, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 432, 1953.

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА АЗОТА

А. И. Горбунов и П. А. Загорец

Использование стабильных изотопов некоторых элементов в качестве меченых атомов нередко затрудняется их аналитическим определением. Широкое применение в биологических, физиологических и других исследованиях получает изотоп азота N^{15}.

Основным методом изотопного анализа азота является масс-спектрометрический, требующий дорогого и не всегда доступного прибора — масс-спектрометра.

Денсиметрический метод изотопного анализа азота распространения не получил, так как изготовление весов, обладающих необходимой точностью, представляет большие экспериментальные трудности. Поэтому задача разработки спектрального метода изотопного анализа азота с использованием широко распространенного отечественного оборудования является весьма актуальной. Настоящая работа является попыткой решения указанной задачи.

Спектральный метод сыграл большую роль при изучении изотопов азота. Тяжелый изотоп азота N^{15} был впервые открыт в полосатых спектрах NO [1]. В ранних работах точность спектрального метода анализа изотопного состава азота была не велика [2, 3].

Спектральный метод в ряде работ применяли для контроля процесса обогащения в установках по разделению изотопов азота [4—7]. В большинстве работ для количественного и полуколичественного изотопного анализа азота, как правило, использовались кварцевые спектрографы большой разрешающей силы. Наиболее полные данные о спектральном методе анализа азота приводятся в работе [2]. Авторы строили кривую почернений в зависимости от времени экспозиции, используя метод определения отношения интенсивностей линий для молекул $N^{14}N^{14}$ и $N^{14}N^{15}$. В этом случае нужно определить константу Шварцшильда. Необходимым условием при этом является стабильность свечения газа в разрядной трубке. Относительная ошибка определения концентрации N^{15} в указанной работе составляла 2—3%.

В настоящей работе для целей анализа изотопов азота использовалось стандартное отечественное оборудование. Спектры снимали на кварцевом спектрографе ИСП-22 средней разрешающей способности. Фотометрирование спектральных линий производилось на микрофотометре МФ-2. Методика определения отношения интенсивностей линий для молекул $N^{14}N^{14}$ и $N^{14}N^{15}$, примененная в этой работе, несколько отличается от методики, использованной в работе [4]. Кривые почернений строились при помощи девятиступенчатого ослабителя. Это намного упрощает эксперимент и ускоряет ход анализа.

Для анализа использовали вторую положительную систему полос азота с электронным переходом $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$. Свечение азота возбуждалось в кварцевой разрядной трубке с внешними электродами ламповым высокочастотным генератором. Как показал опыт, для этих целей можно использовать медицинский аппарат для терапевтической и хирургической диатермии УДЛ-350, изготовляемый Московским заводом электромедицинской аппаратуры. Максимальное напряжение (250 V), которое

дает указанный генератор, не достаточно для возбуждения спектра азота. Поэтому получаемое напряжение повышалось высокочастотным трансформатором. В качестве трансформатора могут быть использованы катушки связи контуров у генератора дуги переменного тока (генератор Н. С. Свентицкого). Вместо УДЛ-350 можно применять диатермокоагулятор нейрохирургический ДКН-1 мощностью 200 W, а также генераторы искрового типа достаточной мощности.

Азот для анализа получался из солей NH_4NO_3 или NH_4Cl, обогащенных изотопом N^{15}, который входит в аммонийную группу. Аммиак соли окисляется гипобромитом [8] по реакции:

$$2NH_3 + 3NaBrO \rightarrow N_2 + 3H_2O + 3NaBr.$$

Полученный азот впускался в разрядную трубку, предварительно откачанную до остаточного давления 10^{-4}—10^{-5} мм рт. ст. В работе использовались пробы, анализированные на масс-спектрометре с относительной точностью до 1%, в интервале концентраций N^{15} от 0,38% (природная смесь изотопов) до 8,5%.

Опыты проводились при давлениях азота в разрядной трубке от 0,05 до 2,5 мм рт. ст. Различие в давлениях при опытах не сказывалось на результатах анализа в пределах точности метода. Следует отметить, что достаточно стабильное свечение газа в трубке легче осуществить при давлениях, превышающих 1 мм рт. ст.

В работе использовали спектральные пластинки типа I и II.

Проведенные опыты показали, что выбранная методика определения отношения интенсивностей линий может быть успешно применена к анализу проб, содержащих N^{15} от 2% и выше. Это объясняется тем, что отношение интенсивностей линий молекул $N^{14}N^{14}$ и $N^{14}N^{15}$ в природной смеси составляет 133. Такое отношение интенсивностей нельзя точно определить, используя для этих целей только ступенчатый ослабитель, так как широта обычных спектральных пластинок захватывает область 0,4—1,7 ед. почернений. Поэтому на таких пластинках с коэффициентом контрастности $\gamma = 1$ в области нормальных почернений в лучшем случае окажутся линии с значением отношения интенсивностей линий равным 20—30. Для проб с концентрациями N^{15} меньше 2% почернения линии для молекул $N^{14}N^{14}$ и $N^{14}N^{15}$ располагаются соответственно в области передержек и недодержек. Экстраполяцией кривых почернений в этом случае можно определить концентрацию N^{15} полуколичественно. Достаточно полно в работе были исследованы пробы с содержанием N^{15} 8,5 и 3,32%.

Для фотометрирования использовали линии $\lambda = 2977$ Å ($\Delta v = 2$) и $\lambda = 3159$ Å ($\Delta v = 1$) с изотопными сдвигами, равными соответственно 6 и 4 Å.

Спектр азота и соответствующие изотопные сдвиги ясно видны на спектрограммах рис. 1.

Расчет концентраций N^{15} производится по формуле [8]:

$$c = \frac{100}{2R + 1},$$

где $R = \frac{I_{N^{14}N^{14}}}{I_{N^{14}N^{15}}}$; I — интенсивность линий; c — концентрация изотопа N^{15} в атомных процентах.

Величина R определяется из кривых почернений для линий молекул $N^{14}N^{14}$ и $N^{14}N^{15}$.

Кривые почернений пробы азота с содержанием N^{15} 8,5% представлены на рис. 2. Здесь, как и везде далее, на оси абсцисс отложены логарифмы пропускания ($\lg P$), на оси ординат — почернение S.

Результаты анализа этой пробы приведены в таблице.

Результаты анализа пробы 8,5% N^{15}

Серия опытов		Концентрация N^{15}, в %	Среднее значение концентрации, в %
1-я	кант 2 → 0	8,44; 8,20; 8,55; 8,35; 8,62	8,3
	кант 1 → 0	8,18; 8,18; 8,34; 8,34	8,26
2-я	кант 2 → 0	8,45; 8,30; 8,46; 8,33	8,39
	кант 1 → 0	8,18; 8,28; 8,34; 8,18	8,25
		Среднее значение концентрации из всех опытов 8,33 ± 0,13	

Как видно из таблицы, относительная ошибка в определении концентрации не превышает 3%. Для пробы с концентрацией N^{15} 3,32% были получены следующие данные: 3,26, 3,26 и 3,27%.

Среднее отклонение от масс-спектрометрических данных составляет 1,7%.

Естественно предположить, что этим методом можно легко анализировать пробы с концентрацией N^{15}, значительно превышающей 8%, так как интенсивность линий $N^{14}N^{14}$ и $N^{14}N^{15}$ в этом случае не будет выходить за пределы линейного участка характеристической кривой фотографической пластинки. Пробы с малым содержанием N^{15} можно анализировать, используя промежуточную (по интенсивности) линию для молекулы $N^{14}N^{14}$ $(4 \to 3)$ с $\lambda = 3104$ Å (рис. 1). Интенсивность этой линии зависит от давления в разрядной трубке. Величина отношения интенсивностей линий $(1 \to 0)$ $(N^{14}N^{14})$ и $(4 \to 3)$ $(N^{14}N^{14})$ в зависимости от условий опыта находится в пределах от 6 до 15 (см. рис. 1). Считая, что коэффициент контрастности для указанной спектральной области остается постоянным, можно определить смещение кривых почернений линий молекул $N^{14}N^{14}$ и $N^{14}N^{15}$ для перехода $(1 \to 0)$.

Таким путем была определена концентрация N^{15} в пробе 1,71% (рис. 3) с относительной ошибкой 3,5%; для пробы 0,38% (природная смесь) ошибка не превышала 10%.

Другая возможность определения низких концентраций состоит в дополнительном ослаблении света, падающего на щель спектрографа, в строго определенное число раз. Таким путем кривая почернений для линий молекул $N^{14}N^{14}$, полученная при помощи ступенчатого ослабителя, будет перемещена параллельно на определенное значение интенсивности из области передержек в область нормальных почернений. В этом случае следует особо обратить внимание на стабильность свечения в разрядной трубке при последовательной съемке спектров.

В заключение рассмотрим еще один практический прием определения концентрации N^{15} из кривых почернений для бедных проб. Как указывалось, кривые почернений для линий молекул $N^{14}N^{14}$ и $N^{14}N^{15}$ в этом случае охватывают области передержек и недодержек, и только небольшие отрезки этих кривых находятся в области нормальных почернений. Было замечено, что если провести прямую AB под углом 45° к оси

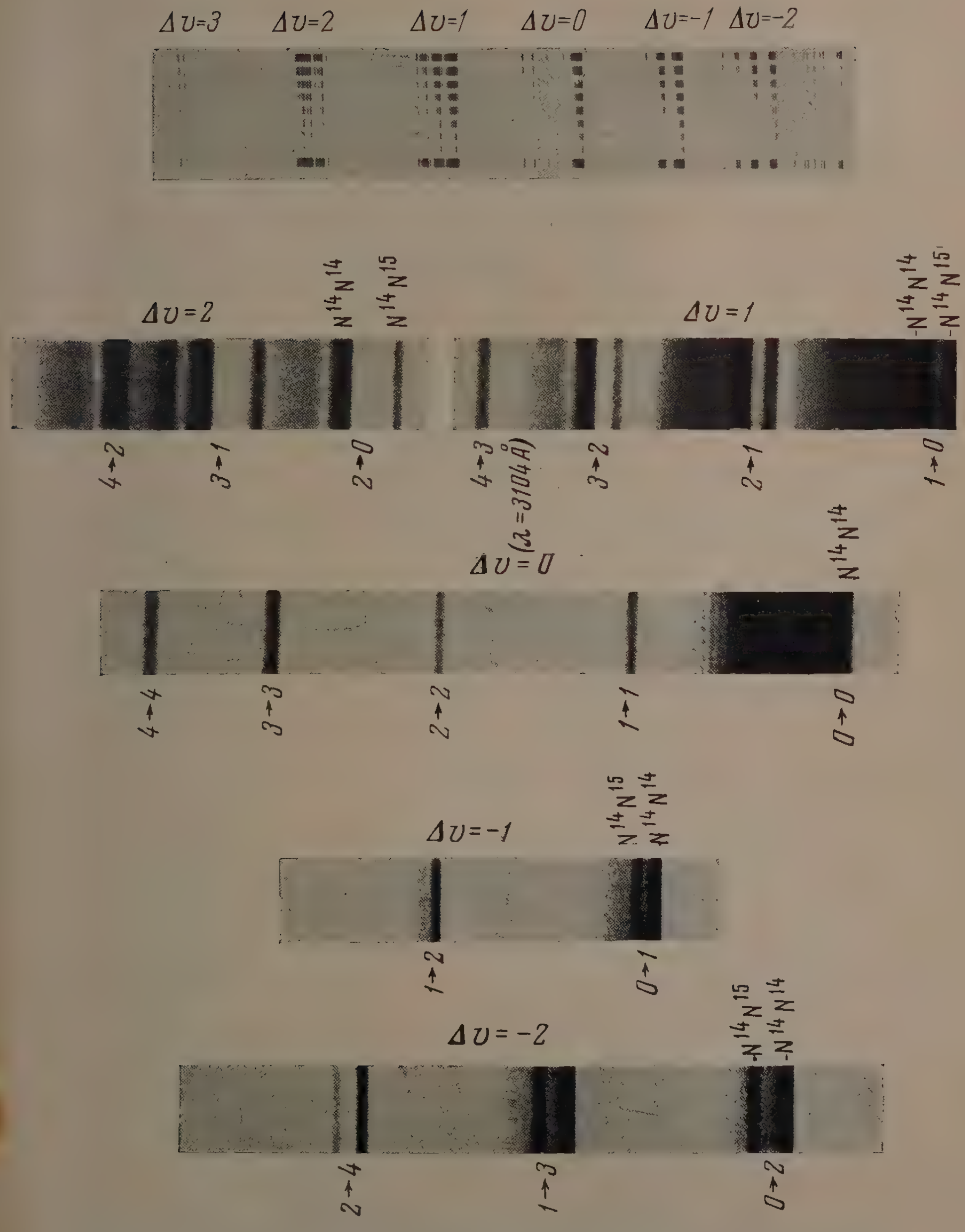


Рис. 1. Спектр второй положительной системы полос азота для пробы 8,5% N^{15}

абсцисс из точки $S = 2$ (рис. 4), то величина отрезка прямой $\Delta l_{45} = cd = ef$, заключенного между кривыми почернений для $N^{14}N^{14}$ и $N^{14}N^{15}$, линейно связана с логарифмом концентрации N^{15} (рис. 5). При таком определении сдвига между кривыми почернений неравномерность освещения ступенчатого ослабителя в меньшей степени сказывается на результатах

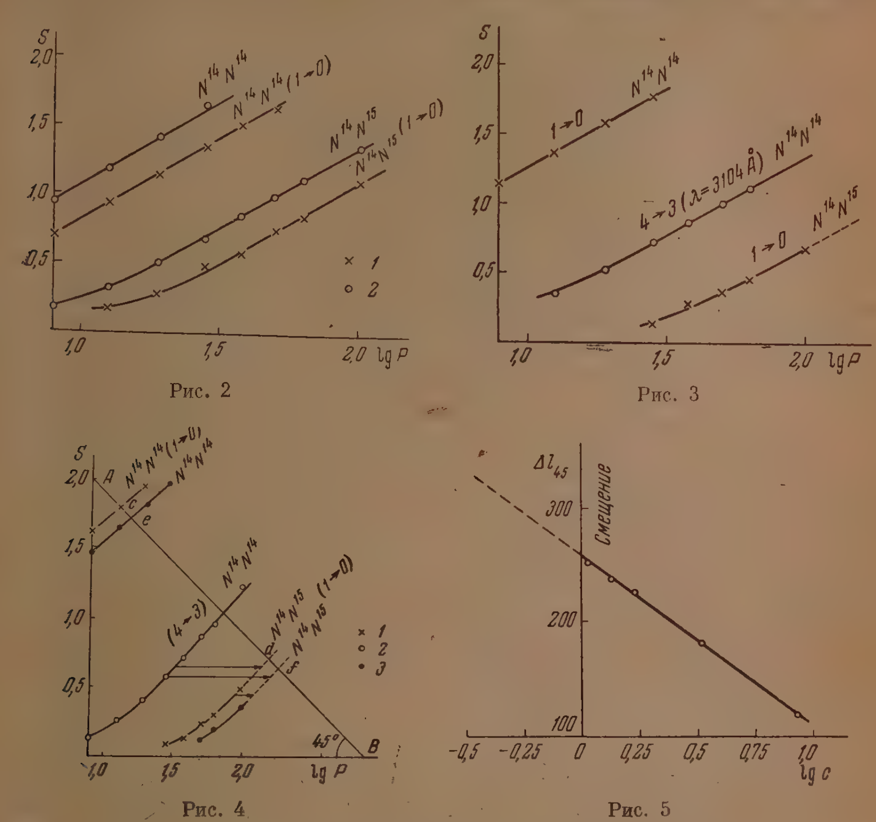


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 4

Рис. 5

Рис. 2. Кривые почернений пробы 8,5% N^{15}: *1* — время экспозиции, $t = 15$ сек.; *2* — время экспозиции, $t = 30$ сек.

Рис. 3. Кривые почернений пробы 1,71% N^{15}

Рис. 4. Кривые почернений для пробы 0,486% N^{15}; *1*, *2* — с разными экспозициями (переход $1 \rightarrow 0$); *3* — для перехода $(4 \rightarrow 3)$ с $\lambda = 3104$ Å

Рис. 5. Зависимость смещения Δl_{45} от логарифма концентрации изотопа N^{15} в пробе

анализа. Это объясняется тем, что смещение Δl_{45} берется для более близких ступенек ослабителя, в то время как по общепринятому способу сдвиг определяется для сравнительно удаленных друг от друга ступенек.

Этот способ был использован для определения концентрации N^{15} в пробе 0,486%. Для этого был построен график зависимости смещения (мм) Δl_{45} от $\lg c$ (рис. 5). Экстраполируя прямую в область малых концентраций, можно определить концентрацию N^{15} в бедных пробах. Средняя ошибка при анализе пробы 0,486% составила 5%.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что для целей изотопного спектрального анализа азота можно с успехом применять наиболее доступное стандартное отечественное оборудование.

2. Применяя ступенчатый ослабитель, можно достаточно легко анализировать пробы с содержанием N^{15} выше 2% с относительной ошибкой 2—3%.

3. Указаны способы анализа низкоконцентрированных проб с использованием ступенчатого ослабителя.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
21. XII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. S. M. Naude, Phys. Rev., **34**, 1498, 1929.
2. G. Herzberg, Zs. f. phys. Chem., **2**, 43, 1930.
3. R. T. Birge, D. H. Menzel, Phys. Rev., **37**, 1669, 1931.
4. M. Hoch, H. Weisser, Helv. chim. Acta, **33**, 2128, 1950.
5. K. Clusius, E. W. Becker, Zs. f. Naturforschung, **2a**, 154, 1947.
6. H. Krüger, Zs. f. Physik, **111**, 467, 1939.
7. D. E. Wooldridge, W. R. Smythe, Phys. Rev., **50**, 233, 1936.
8. Сб. Получение и определение меченых атомов, ГИИЛ, 1948, стр. 49.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЛЕЙКО-ОСНОВАНИЙ КРАСИТЕЛЕЙ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ И В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

II. ЛЕЙКО-ОСНОВАНИЯ ТИАЗИНОВЫХ И ОКСАЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

А. Т. Вартанян

В предыдущем сообщении [1] нами было показано, что при действии газообразного сероводорода на тиазиновые и оксазиновые красители в твердом состоянии образуются лейко-основания, которые относительно легко возгоняются. Это позволило нам непосредственно получать на кварцевых пластинках равномерные прозрачные пленки лейко-оснований ряда красителей, удобные для спектрофотометрирования.

В условиях вакуума твердые пленки лейко-оснований рассматриваемых красителей остаются без изменений неограниченно долгое время. В присутствии же кислорода или паров перекиси водорода наблюдается медленная регенерация красителя. Скорость регенерации зависит от температуры и резко возрастает с повышением последней. Так как за первые 30—40 мин. пребывания слоя лейко-основания на воздухе регенерация красителя незначительна, то мы имели возможность получить спектры поглощения лейко-оснований в твердом состоянии.

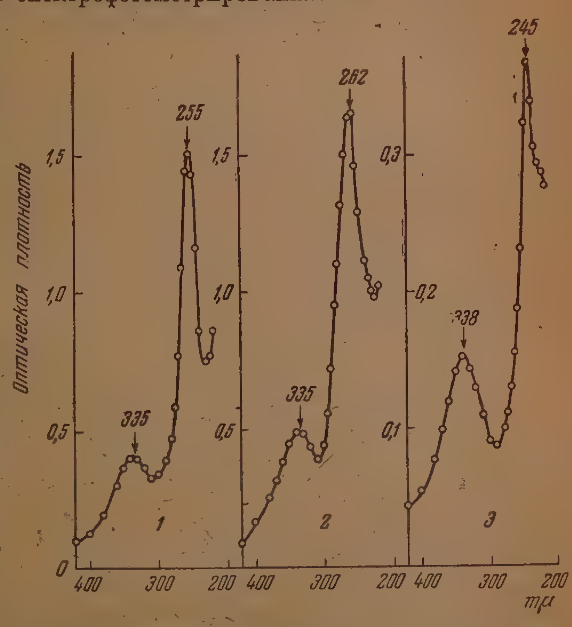


Рис. 1. Спектры поглощения в твердом состоянии. *1* — лейко-основание тионина; *2* — лейко-основание метиленового голубого; *3* — лейко-основание капри синего

На рис. 1 показаны спектральные кривые поглощения лейко-оснований тионина (фиолетового Лаута), метиленового голубого и капри синего в твердом состоянии. Все эти кривые имеют одинаковый вид и состоят из двух полос — интенсивной коротковолновой и более слабой длинноволновой. Спектр поглощения лейко-основания тионина голубого почти совпадает со спектром лейко-основания метиленового голубого. Максимумы полос поглощения лейко-основания тионина голубого расположены при 265 и 335 mμ.

В спектре поглощения лейко-основания метиленового голубого в растворе 0,1 *N* HCl обычно наблюдаются три полосы с максимумами при

250, 290 и 320 mμ. В нашем предыдущем сообщении [1] было показано, что полоса с максимумом при 290 mμ принадлежит регенерировавшему в растворе красителю. Отсутствие полосы поглощения при 290 mμ в спектре поглощения твердой пленки лейко-основания метиленового голубого, а также ее появление после регенерации метиленового голубого (рис. 2),

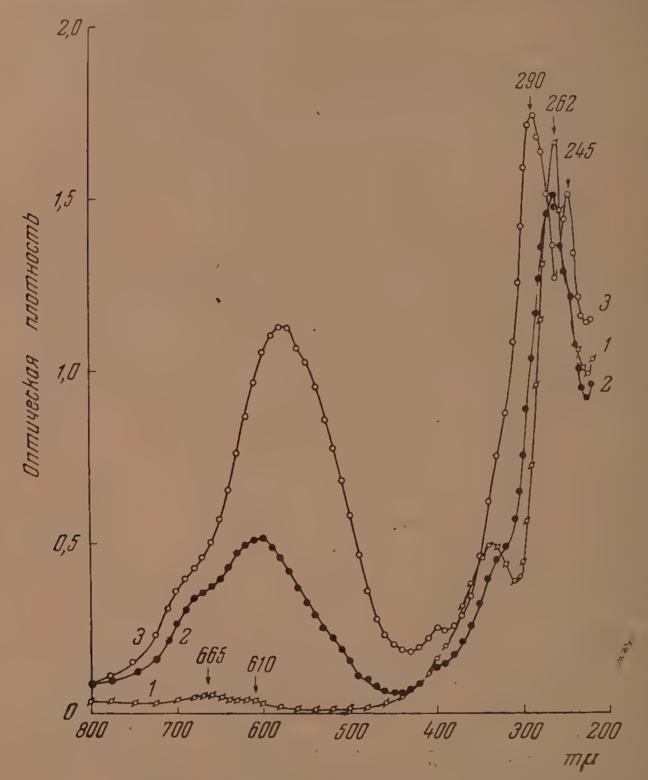


Рис. 2. Спектры поглощения смеси лейко-основания и регенерированного на воздухе метиленового голубого в твердом состоянии: *1* — сразу после извлечения слоя лейко-основания из вакуума на воздух; *2* — спустя 3 часа; *3* — спустя 20 час.

служат дополнительными доводами в пользу нашего объяснения появления полосы с максимумом при 290 mμ в спектре лейко-основания в растворе 0,1 *N* HCl.

Спектры поглощения лейко-оснований в твердом состоянии слегка смещены в сторону длинных волн по сравнению со спектром раствора. Так, например, максимумы полос поглощения лейко-основания метиленового голубого в растворе 0,1 *N* HCl расположены при 250 и 320 mμ, а в твердом состоянии при 265 и 335 mμ.

На воздухе слои лейко-оснований в твердом состоянии постепенно окрашиваются как в темноте, так и на свету. На рис. 2—4 показаны некоторые стадии изменения спектров поглощения ряда лейко-оснований на воздухе. Из многих измеренных кривых на рисунках приведены для каждого красителя только три кривые. Однако и из такого ограниченного числа кривых можно сделать вполне определенные заключения.

По мере регенерации красителя полосы лейко-оснований постепенно исчезают и вместо них появляются новые полосы, характерные для красителя. Вместо полос при 255 mμ (лейко-тионина) и 262 mμ (лейко-метиле-

нового голубого) соответственно появляются полосы при 270 и 240 mμ и при 290 и 245 mμ; вместо полос лейко-основания капри синего при 338 и 245 mμ наблюдаются полосы при 305, 260 и 245 mμ. Все эти полосы наблюдаются в спектре поглощения твердых пленок соответствующих красителей. Таким образом, медленное окрашивание твердых слоев лейко-оснований позволяет следить за изменением их спектра поглощения. Из приведенных спектров видно также, что на всех стадиях превращения окрашенные слои представляют собой смеси только лейко-основания и

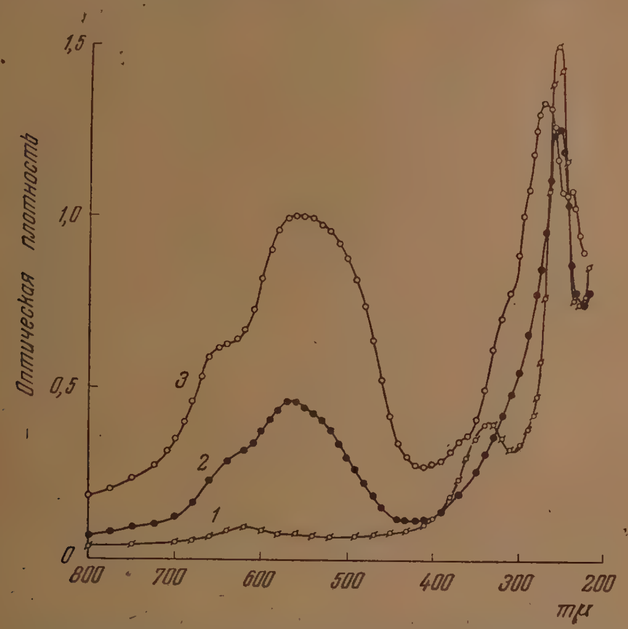


Рис. 3. Спектры поглощения смеси лейко-основания и регенерированного на воздухе тионина в твердом состоянии: 1 — сразу после извлечения слоя лейко-основания из вакуума на воздух; 2 — спустя 125 час.; 3 — спустя 1000 час.

регенерированного красителя. Никаких промежуточных продуктов превращений не наблюдается. Вероятно, это связано с тем, что опыты проводились при комнатной температуре. Представляло бы значительный интерес повторение аналогичных опытов при низких температурах. Из кривых рис. 2—4, а также из опытов по получению лейко-оснований следует, что среди исследованных красителей метиленовый голубой выделяется наибольшей легкостью восстановления и дегидрирования его лейко-основания.

Весьма интересны изменения, наблюдающиеся в видимой области спектра. В то время как на начальных стадиях, когда концентрация красителя в пленке мала и фактически имеется твердый раствор красителя в собственном лейко-основании, максимум длинноволновой полосы выше, чем максимум коротковолновой полосы, на более поздних стадиях окрашивания пленки, когда концентрация красителя настолько велика, что фактически имеется твердая пленка красителя, максимум коротковолновой полосы выше, чем максимум длинноволновой полосы (рис. 2—4). Более того, на начальной стадии окрашивания слоя лейко-основания положения максимумов полос поглощения совпадают с таковыми для растворов красителя. Действительно, из рис. 2 и 4 отчетливо видно, что в указанных условиях максимумы полос поглощения расположены для

метиленового голубого при 665 и 610 mμ и для капри синего при 660 и 605 mμ, т. е. при тех же длинах волн, при которых они расположены для водных растворов этих красителей при малых концентрациях. Наряду с изменением относительных высот максимумов, наступающим при повышении концентрации красителя, наблюдается смещение положения максимумов. Как правило, длинноволновая полоса смещается в сторону более длинных волн, а коротковолновая — в сторону более коротких

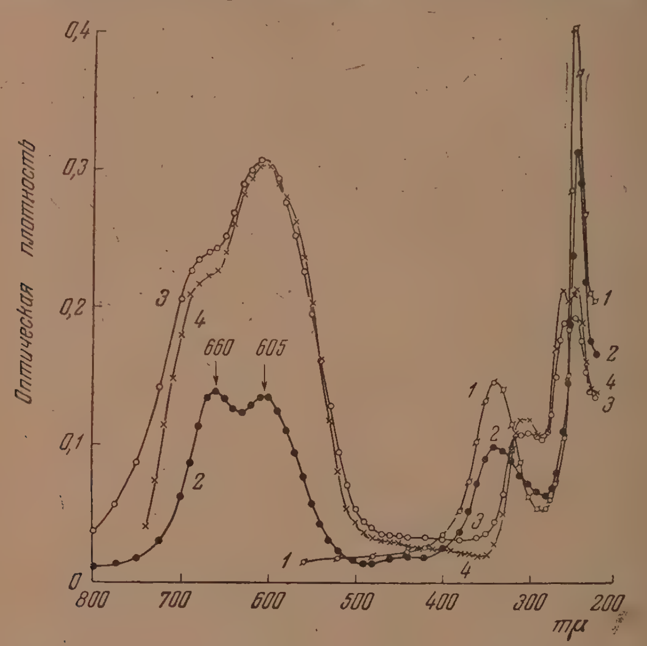


Рис. 4. Спектры поглощения смеси лейко-основания и регенерированного на воздухе капри синего в твердом состоянии: *1* — сразу после извлечения слоя лейко-основания из вакуума на воздух; *2* — спустя 18 час.; *3* — спустя 60 час.; *4* — спектр поглощения пленки капри синего в твердом состоянии

волн. Эти факты могут быть использованы для объяснения различий, наблюдаемых между спектральными кривыми поглощения растворов и твердых пленок [2].

Известно, что для многих красителей спектральная кривая поглощения растворов наряду с главной полосойсо держит побочную полосу, имеющую для различных красителей различное происхождение. В тех случаях, когда побочная полоса обусловлена присутствием в растворе димерных ионов, увеличение концентрации раствора ведет к повышению максимума побочной полосы и одновременно к снижению высоты максимума главной (мономерной) полосы [3—7]. Изменение спектральной кривой поглощения раствора в зависимости от концентрации красителя показано на рис. 5. Кривые *1*, *2* и *3* — спектры поглощения водного раствора метиленового голубого для концентраций $7{,}84 \cdot 10^{-7}$ г/см³, $3{,}18 \cdot 10^{-5}$ г/см³ и $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ г/см³ соответственно. При переходе к более высоким концентрациям может произойти дальнейшая агрегация молекул красителя. В твердой пленке красителя, являющейся предельным случаем агрегации, изменение относительных высот максимумов полос поглощения также достигает предельной величины, и нередко полоса, являющаяся в спектре раствора побочной, выступает в спектре поглощения твердой пленки в качестве главной полосы, т. е. в качестве полосы, имеющей в мак-

симуме наиболее высокое значение коэффициента поглощения. Деление полос на главные и побочные имеет для таких красителей до некоторой степени условный характер. С изменением относительных высот максимумов поглощения связана наблюдающаяся иногда разница в оттенках раствора и твердой пленки одного и того же красителя. В зависимости от концентрации раствора и скорости осаждения пленки относительные высоты максимумов спектральных кривых поглощения красителей в твердом состоянии даже при одинаковой толщине пленок могут значительно отличаться между собой. Варьируя условия нанесения пленок, мы получали для ряда красителей пленки с весьма различными оттенками. Для получения пленок, имеющих одинаковые поглощения, необходимо строгое соблюдение условий их осаждения.

Изменения относительных высот максимумов на рис. 2—4 мы объясняем агрегацией, имеющей место в твердом растворе и связанной с накоплением красителя в пленке по мере регенерации. Сравнение кривой поглощения капри синего в твердом состоянии (рис. 4, кривая *4*) с кривой поглощения слоя лейко-основания капри синего, в течение 60 час. находившегося на воздухе, показывает, что обе кривые довольно близки, несмотря на совершенно различные условия образования слоев. На основании вышеизложенного ясно, что в видимой области спектра полного совпадения этих кривых не следует ожидать. Что же касается ультрафиолетовой области, то совпадение кривых в основном будет зависеть от того, насколько полно лейко-форма перешла в форму красителя, поскольку известно, что ультрафиолетовые полосы мало чувствительны к агрегации. Из рис. 4 видно, что в пленке красителя мономерной формы меньше, нежели в окрашенном слое, полученном из слоя лейко-основания за 60 час. регенерации. Следует, однако, заметить, что и в пленке красителя, полученной осаждением из раствора, процесс агрегации может продолжаться после ее образования: пленки, как говорят, «стареют».

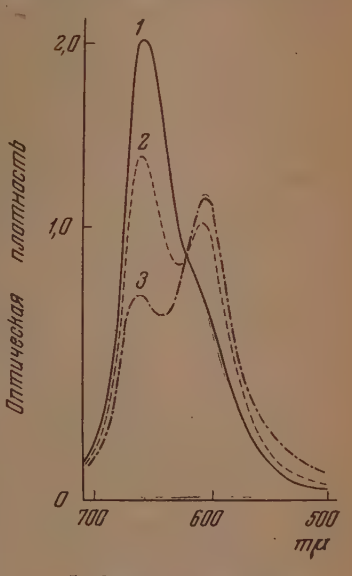


Рис. 5. Спектральные кривые поглощения водного раствора метиленового голубого [7]; *1* — концентрация $7{,}84 \cdot 10^{-7}$ г/см³; *2* — концентрация $3{,}18 \cdot 10^{-5}$ г/см³; *3* — концентрация $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ г/см³

На форму спектральной кривой поглощения твердых пленок ряда красителей значительное влияние оказывают пары воды. Особенно сильное влияние они оказывают на пленки метиленового голубого [2]. Свежеприготовленная пленка, полученная осаждением из быстро испаряющегося спиртового раствора, обладает насыщенной голубой окраской и характерным золотисто-зеленым избирательным отражением. При длительном пребывании пленки на воздухе образуются при участии паров воды маленькие кристаллы красителя и голубой цвет пленки переходит в фиолетовый. Поэтому, при измерении спектральной кривой поглощения твердой пленки метиленового голубого мы покрывали пленку тончайшим слоем вазелина [2]. Защищенная вазелином пленка метиленового голубого не менялась во время измерений. Кривая поглощения такой пленки состоит в видимой области спектра из трех полос с максимумами при 680, 605 и 500 mμ. Холмс [8] для получения спектральной кривой поглощения метиленового голубого в твердом состоянии вынужден был пользоваться пленкой, полученной из водного раствора, к которому в качестве связующей среды был добавлен желатин. Следует, однако, иметь в виду, что спект-

ры поглощения окрашенных желатиновых и коллодионных пленок отличны от спектров поглощения красителей в твердом состоянии и более сходны со спектрами жидких растворов [9]. Поэтому полученная Холмсом на сравнительно узком спектральном участке кривая ближе к кривой поглощения для концентрированного водного раствора, чем к кривой для твердой пленки красителя.

Адсорбция паров воды на пленках иных красителей, как, например, кристаллического фиолетового и родамина, была показана нами измере-

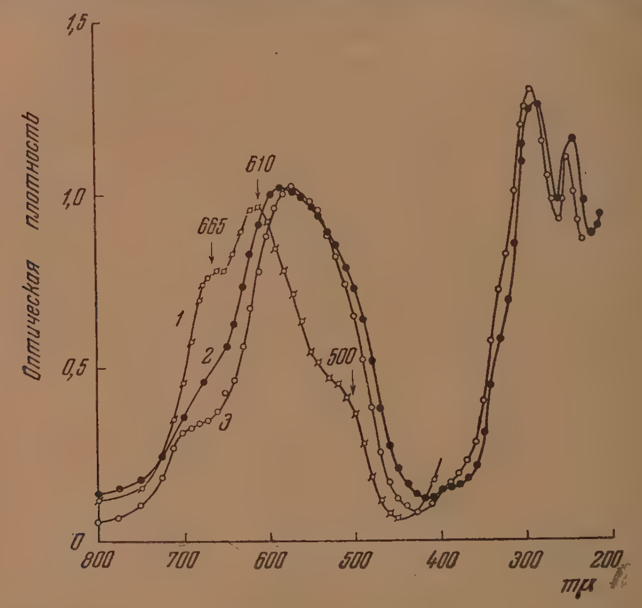


Рис. 6. Спектральные кривые поглощения метиленового голубого в твердом состоянии: *1* — метиленовый голубой, регенерированный в течение двух недель в атмосфере сухого воздуха; *2* — метиленовый голубой с фиолетовой окраской; *3* — метиленовый голубой с фиолетовой окраской, регенерированный в атмосфере влажного воздуха

ниями темновой проводимости и фотопроводимости в присутствии паров воды [10]. В недавней работе Дилунг и Даин [11] показали, что относительные высоты максимумов спектральных кривых поглощения кристаллического фиолетового и малахитового зеленого на воздухе и в условиях высокого вакуума различны. Аналогичные изменения кривых поглощения наблюдались ранее на кристаллическом фиолетовом, адсорбированном на окиси алюминия [7]. Совокупность всех этих фактов приводит к выводу, что в процессах агрегации молекула воды играет существенную роль в качестве связующего звена между ионами красителя. Таким образом, следует различать спектры поглощения твердых пленок на воздухе и в условиях высокого вакуума.

Скорость окрашивания твердых пленок лейко-основания метиленового голубого в присутствии кислорода зависит от влажности. В то время как в атмосфере сухого воздуха (в эксикаторе с фосфорным ангидридом) пленка лейко-основания окрашивается в течение нескольких суток и приобретает лишь голубую окраску, в атмосфере влажного воздуха она приобретает голубую окраску в течение нескольких часов; позже пленка становится фиолетовой. Если пленку, приобретшую голубую окраску в атмосфере влажного воздуха, поместить в эксикатор, то окраска в течение неопределенно долгого времени остается без изменений; если ее из-

влечь из эксикатора, то она в течение нескольких часов становится фиолетовой. Как показали наши опыты, пары воды в отсутствие кислорода не оказывают никакого влияния на лейко-основание. Это совпадает с результатами опытов Кларка с сотрудниками [12], согласно которым водный раствор лейко-основания метиленового голубого, запаянный в стеклянный сосуд и совершенно освобожденный от следов кислорода, остается в темноте неизменным. Следовательно, в присутствии кислорода молекулы воды, во-первых, ускоряют регенерацию красителя и, во-вторых, участвуют в процессах агрегации.

На рис. 6 кривая *1* представляет собой спектральную кривую поглощения пленки, приобретшей в атмосфере сухого воздуха (в эксикаторе) голубую окраску в течение двух недель. Эта кривая как по положению максимумов при 665 и 610 mμ, так и в отношении высот подобна кривой поглощения водного раствора для концентрации $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ г/см$^{-3}$ (рис. 5, кривая *3*) и кривой *2* на рис. 2, полученной после трехчасовой регенерации метиленового голубого в атмосфере влажного воздуха. Для всех трех кривых относительная высота максимумов при 665 и 610 mμ свидетельствует о преобладании димерной формы красителя. Обращает на себя внимание наличие на кривой *1* (рис. 6) довольно интенсивной полосы с максимумом при 500 mμ. Эта полоса с меньшей интенсивностью содержится и на кривой *2* рис. 2. В виде очень слабой полосы она наблюдается на кривой поглощения водного раствора [1]. В зависимости от того, в каком состоянии агрегации находится твердая пленка, кривая поглощения будет ближе к кривой *1* или к кривым *2* и *3* на рис. 6. С ростом интенсивности полосы при 500 mμ связан переход голубой окраски пленки в фиолетовую (рис. 6, кривая *3*). Кривая *2* на рис. 6 представляет собой спектр поглощения твердой пленки метиленового голубого, полученной осаждением из спиртового раствора и имеющей фиолетовую окраску. Помимо того что кривые *2* и *3* (рис. 6) в допустимых для твердых пленок пределах совпадают, видно также, что полосы с максимумом при 580 mμ явно несимметричны, что свидетельствует о наложении по крайней мере двух полос с максимумами при 610 и 500 mμ.

Происхождение полосы с максимумом при 500 mμ недостаточно изучено. По всей вероятности, она связана с высокого порядка агрегацией и плеохроизмом кристаллов метиленового голубого. Важно отметить, что к концу измерения спектральной кривой поглощения голубая пленка (рис. 6, кривая *1*) успевает принять фиолетовую окраску. Принимая во внимание столь высокую чувствительность пленки, можно думать, что полоса с максимумом при 500 mμ обусловлена таким состоянием красителя, в котором молекулы воды принимают самое активное участие. Рентгенографическими исследованиями Тейлора [13] было установлено, что элементарная ячейка кристаллов хлорида метиленового голубого содержит 4 молекулы красителя и 16 молекул воды. Установить точное положение молекул воды в моноклинной ячейке и атома хлора относительно связей в молекуле не удалось. Важно, однако, что в кристаллическом состоянии с каждой молекулой метиленового голубого связаны 4 молекулы воды. Поэтому полоса с максимумом при 500 mμ с наибольшей интенсивностью будет появляться в кристаллах красителя. Для ориентированных пленок метиленового голубого * максимум поглощения, по данным Андерсона [19], находится при 500 mμ. По мнению Андерсона, этот сдвиг не находится в прямой связи со сдвигом, наблюдаемым при димеризации в концент-

* Давно известно [14, 15], что молекулы некоторых красителей на твердых телах, предварительно натертых только в одном направлении, принимают определенную ориентацию при их адсорбции из раствора. За последние годы ориентация молекул красителей на поверхности твердого тела служила предметом детальных исследований [16—19]. Ориентацию микрокристаллов метиленового голубого можно получить и на таких поверхностях, которые предварительно не были натерты. Для получения ориентированной пленки на таких поверхностях достаточно слегка провести ватным тампоном по поверхности слоя красителя в каком-нибудь одном направлении.

рированных растворах; скорее он обусловлен переходом из состояния раствора в твердое состояние. Полоса при 500 mμ вызвана поглощением вдоль короткой оси или перпендикулярно к плоскости молекулы. Из сказанного, однако, не следует, что в наших пленках осуществляется ориентация молекул. Ориентированные пленки позволяют лишь более отчетливо обнаружить полосу поглощения с максимумом при 500 mμ. Все сказанное относительно метиленового голубого справедливо и для твердых пленок тионина (рис. 3), капри синего (рис. 4) и толуидинового голубого, также обладающего в видимой области спектра тремя полосами поглощения [2].

Обычно считается, что при переходе от растворов к твердым пленкам положение максимумов поглощения претерпевает сдвиг. Не отрицая наличия таких изменений для ряда красителей, мы все же считаем необходимым обратить внимание на возможность кажущегося сдвига, подобного приведенному на рис. 6.

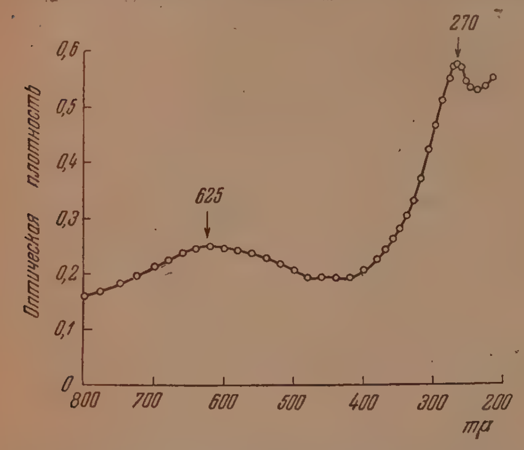


Рис. 7. Спектр поглощения вещества, образовавшегося в результате необратимого деструктивного выцветания метиленового голубого при нагревании на воздухе

В заключение настоящего сообщения мы приводим спектральную кривую поглощения вещества, образовавшегося из регенерировавшего метиленового голубого в результате нагревания на воздухе при 100° в течение одной недели, т. е. вещества, образовавшегося в результате теплового выцветания метиленового голубого в темноте (рис. 7). Из рисунка видно, что полоса поглощения этого вещества занимает всю видимую область спектра. Максимум при 625 mμ выражен слабо. Это вещество представляет собой результат необратимого деструктивного окисления красителя. Аналогичную полосу поглощения в видимой области спектра с максимумом при 630 mμ наблюдали Куцая и Даин [20] при освещении спиртового раствора метиленового голубого, полностью освобожденного от воздуха. Поскольку продукт, образующийся при длительном освещении спиртового раствора метиленового голубого, окисляется кислородом, возможно, что указанное сходство случайное. Было бы интересно получить спектр поглощения продукта, образовавшегося в спиртовом растворе метиленового голубого, в ультрафиолетовой области, в которой у вещества, образовавшегося в результате теплового выцветания, имеется одна полоса с максимумом при 270 mμ.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод получения твердых пленок лейко-оснований ряда тиазиновых и оксазиновых красителей, удобных для спектрофотометрирования.

2. Получены спектры поглощения лейко-оснований тионина (фиолетового Лаута), метиленового голубого, тионина голубого и капри синего в твердом состоянии.

3. Показано, что на начальных стадиях регенерации красителей спектры поглощения твердых растворов красителей в лейко-основании подобны спектрам поглощения жидких растворов.

4. Показано, что в твердых растворах красителей в лейко-основании при повышении концентрации регенерировавшего красителя образуется димерная форма красителя.

5. Показана существенная роль молекул воды в процессах агрегации молекул красителей и кристаллизации.

6. Дано объяснение изменению спектров поглощения при переходе от растворов к твердым пленкам.

7. Получен спектр поглощения вещества, образующегося в результате необратимого деструктивного выцветания (окисления) метиленового голубого при 100° на воздухе.

Поступила
25. XII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 29, 1304, 1955.
2. А. Т. Вартанян, Журн. техн. физики, 20, 847, 1950.
3. E. Rabinowitch, L. F. Epstein, Journ. Amer. Chem. Soc., 63, 69, 1941.
4. L. Michaelis, S. Granick, Journ. Amer. Chem. Soc., 67, 1212, 1945.
5. L. Michaelis, Journ. Phys. Coll. Chem., 54, 1, 1950.
6. D. R. Lemin, T. Vickerstaff, Trans. Farad. Soc., 43, 491, 1947.
7. Т. П. Кравец, А. Л. Песькина, З. В. Жидкова, Изв. АН СССР, сер. физич., 14, 493, 1950.
8. W. C. Holmes, Ind. Eng. Chemistry, 16, 35, 1924.
9. П. П. Лазарев, Сочинения, т. 2, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1950, стр. 422.
10. А. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 27, 272, 1953.
11. И. И. Дилунг, Б. Я. Даин, ДАН, 95, 1001, 1954.
12. W. M. Clark, H. D. Gibbs, B. Cohen, Publ. Health Reports, 40, 1131, 1935.
13. W. H. Taylor, Zs. f. Kristal., 91, 450, 1935.
14. H. Zocher, Naturwiss., 13, 1015, 1925.
15. H. Zocher, K. Coper, Zs. phys. Chem., 132, 295, 1928.
16. L. Demon, Rev. d'Optique, 25, 227, 1948.
17. L. Demon, Ann. d. Physique, 1, 101, 1946.
18. S. E. Sheppard, R. H. Lambert, R. D. Walker, Journ. Chem. Phys., 7, 265, 1939.
19. S. Anderson, Journ. Opt. Soc. Am., 39, 49, 1949.
20. Б. Ф. Куцая, Б. Я. Даин, Укр. хим. журн., 17, 820, 1951.

РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ СМЕСЯМИ МЕТАНОЛА С ВОДОЙ

И. В. Радченко и Ф. К. Шестаковский

Основным методом изучения строения жидкостей в настоящее время является, повидимому, рентгеновский метод. Из других методов можно назвать изучение рассеяния света жидкостями, рассеяния ультраакустических волн, исследование температурной зависимости теплоемкости, исследование зависимости диэлектрической проницаемости от температуры и от других факторов. Надо полагать, что параллельное исследование одних и тех же объектов различными методами может оказаться особенно плодотворным. С другой стороны, в настоящее время стало почти общепризнанным, что ценные сведения о строении жидкостей можно получить, изучая жидкие растворы и смеси.

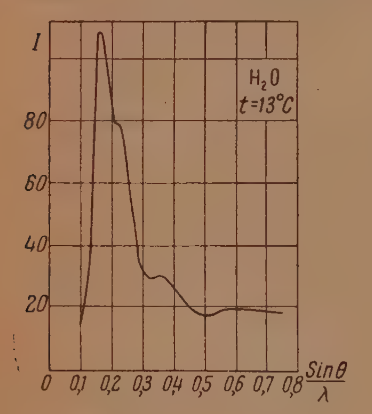


Рис. 1. H_2O; $t = 13°C$

Руководствуясь этими соображениями, мы выбрали для исследования смесь метанола с водой. При этом для нас имело особое значение то, что данная смесь была исследована ранее другими методами, в частности ультраакустическими.

Мы произвели рентгенографическое исследование смесей метанола с водой при следующих весовых концентрациях метанола: 20, 30, 50%. Кроме того, были получены рентгенограммы чистой воды и абсолютного метанола. Все исследования производились при температуре 13° С.

Исследуемые жидкости помещались внутри металлических колечек с внутренним диаметром 11 мм. Колечки были закрыты с обеих сторон тонкими листочками слюды. Толщина образцов в разных случаях была от 2,5 до 3,5 мм. Съемки производились в обычной камере Дебая в Mo — K_α лучах, монохроматизированных отражением от кристалла каменной соли. При 50 kV и 18 mA экспозиция была 30 час. Кристалл монохроматора располагался горизонтально. Ось камеры также была горизонтальной. Образцы помещались в центре камеры перпендикулярно к направлению пучка рентгеновских лучей. Для устранения соляризации от прямого пучка на пути этого пучка вблизи пленки была поставлена ловушка из свинца. По микрофотограммам были построены кривые интенсивности в функции от $\sin\theta/\lambda$. При этом поправка на поляризацию производилась по формуле:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta_k \cos^2 2\theta}{2},$$

где $2\theta_к$ —угол рассеяния кристаллом, 2θ— угол рассеяния образцом.

Кривые распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей исследованными чистыми жидкостями и их смесями представлены на рис. 1—5*.

Для воды было найдено четыре максимума, положения которых удовлетворительно совпадали с результатами исследований других авторов [1—4].

* Интенсивность выражена в относительных единицах.

Для метанола при 13° С нами было обнаружено три максимума, тогда как другими авторами при комнатной температуре был найден только один максимум [5—6]. Лишь при температуре 70° С Гарвей [7] нашел пять отчетливых максимумов в области значений $\sin\theta/\lambda$ до 1,2.

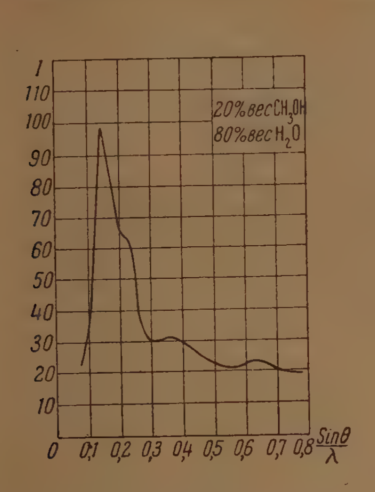


Рис. 2. 20 вес. % CH_3OH и 80 вес. % H_2O

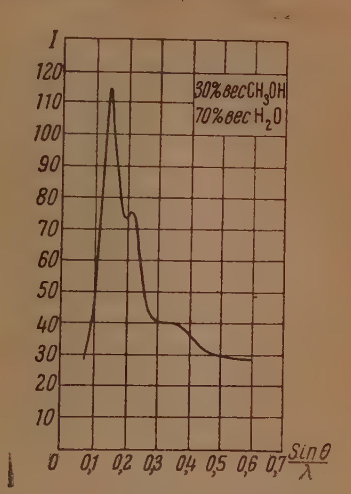


Рис. 3. 30 вес. % CH_3OH и 70 вес. % H_2O

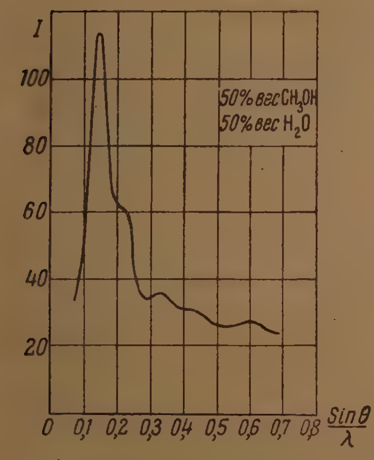


Рис. 4. 50 вес. % CH_3OH и 50 вес. % H_2O

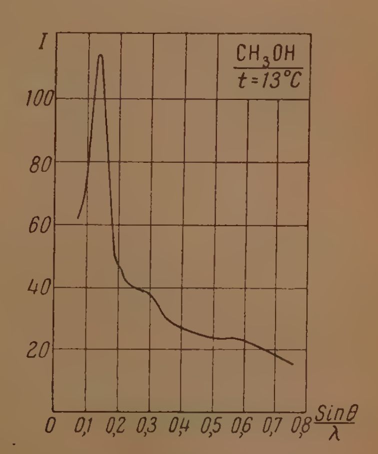


Рис. 5. CH_3OH; $t=13°C$

Сопоставление кривых интенсивности для различных концентраций метанола в воде приводит к следующим заключениям. При 20 и 30 вес.% метанола в воде главный максимум имеет почти такое же расположение, как и для чистой воды.

По мере увеличения процентного содержания метанола положение главного максимума смещается в сторону меньших углов, приближаясь к положению его в чистом метаноле.

Второй максимум для смесей с 20 и 30 вес.% метанола также лежит на том же месте, что и у чистой воды. Однако при 30 вес.% второй максимум выражен наиболее резко, даже по сравнению с чистой водой.

Если учесть, что первый и второй максимумы обусловлены межмолекулярной интерференцией, и принять во внимание, что 30 вес. % метанола соответствуют составу, в котором на одну молекулу метанола приходятся четыре молекулы воды, то можно сделать вывод, что при 30 вес. % в смеси сохраняется то тетраэдрическое размещение молекул, которое имеется в чистой воде [8, 5]. Большую резкость второго максимума и большую высоту первого максимума можно рассматривать как указание на то, что присутствие молекул метанола укрепляет структуру воды, вызывая образование более прочных молекулярных ассоциаций, чем в чистой воде. При этом одна молекула метанола окружается четырьмя молекулами воды. Конечно, это утверждение надо понимать в смысле приблизительного постоянства координационного числа.

Этот вывод находится, повидимому, в согласии с опытами по определению скорости ультразвука в смесях метанола с водой. По данным работы [9], при температуре 20° С в смеси, содержащей 30 вес. % метанола, наблюдается максимум скорости ультразвука и минимум адиабатической сжимаемости, исчезающие при повышении температуры до 70° С. Также и теплота смешения при 30 вес. % проходит через максимум [10].

Таким образом рентгеновские и другие исследования подтверждают вывод И. Г. Михайлова [11], что минимум адиабатической сжимаемости наблюдается в тех смесях, в которых междумолекулярное взаимодействие сильнее, чем в чистых жидкостях.

При этом следует заметить, что некоторые авторы [12] вообще отрицают наличие ближнего порядка в размещении молекул смесей спирта с водой. Другие же авторы [10], исследуя поглощение ультразвука смесями метанола с водой, не обнаружили максимума поглощения при комнатной температуре и сделали отсюда вывод, что в смесях метанола с водой при комнатной температуре отсутствуют комплексы из молекул воды и метанола. В действительности максимум поглощения звука связан, повидимому, не с наличием упорядоченности в размещении молекул типа химической связи, а с некоторой неоднородностью структуры.

Чтобы эти утвержения сделать вполне достоверными, нужны дальнейшие исследования при разных температурах, а также построение кривых распределения.

ВЫВОДЫ

На основании сопоставления кривых углового распределения интенсивности рассеяния рентгеновых лучей водой и смесями воды с метанолом сделан вывод, что присутствие молекул метанола укрепляет структуру воды, вызывая образование более прочных молекулярных ассоциаций, чем в чистой воде.

Днепропетровский металлургический институт

Поступила 28.XII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Meyer, Ann. d. Phys. 5, 701, 1930.
2. S. Katzoff, Journ. Chem. Soc., 2, 841, 1934.
3. J. Morgan a. B. E. Warren, Journ Chem. Phys., 6, 666, 1938.
4. В. И. Данилов, А. М. Зубко, А. И. Данилова, ЖЭТФ, 19, 242, 1949.
5. G. W. Stewart a. M. Morrow, Phys. Rev., 30, 232, 1927.
6. W. H. Zachariasen, Journ. Chem. Phys. 3, 158, 1935.
7. G. G. Harvey, Journ. Chem. Phys., 6, 111, 1938.
8. J. D. Bernal a. R. H. Fowler, Journ. Chem. Phys., 1, 515, 1933.
9. Н. И. Ларионов, Журн. физ. химии, 27, 1002, 1953.
10. L. R. Storey, Proc. Phys. Soc., B65, 943, 1952.
11. И. Г. Михайлов и А. А. Чисторазум, ДАН, 81, 779, 1951.
12. C. J. Burton, Journ. Acoust. Soc., Amer., 20, 186, 1948.

ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИЛАМИН И ИОНЫ ВОДОРОДА

С. И. Жданов и А. Н. Фрумкин

В системах, содержащих гидроксиламин и ионы водорода, могут протекать следующие реакции:

1. Выделение водорода за счет разряда иона водорода (гидроксония):

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O. \qquad (1)$$

2. Выделение водорода за счет разряда иона гидроксиламмония:

$$2NH_4O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2NH_3O. \qquad (2)$$

3. Восстановление гидроксиламина в аммиак:

$$NH_4O^+ + 2e^- + 2H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O \qquad (3)$$

или

$$NH_3O + 2e^- + 3H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + 4H_2O. \qquad (3a)$$

Как будет видно из дальнейшего, между скоростью этих реакций и концентрациями реагирующих веществ существуют заслуживающие внимания соотношения. Ранее было показано, что реакция (3) на ртутном электроде катализируется ионами La^{3+} и делается удобной для наблюдения в их присутствии [1]. В связи с этим указанная система изучалась нами на фоне 0,1 *M* $LaCl_3$. В этом случае к перечисленным процессам добавляется реакция разряда иона La^{3+}.

$$La^{3+} + 3e^- \rightarrow La \text{ (амальг.)}, \qquad (4)$$

а при более отрицательных потенциалах, повидимому, и реакция выделения водорода из воды:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2. \qquad (5)$$

При тех значениях pH, которые могут быть реализованы в присутствии иона La^{3+}, т. е. при pH $< 8,0$, аммиак находится в растворе в основном в виде ионов аммония, которые поэтому и рассматриваются нами как конечный продукт реакции восстановления гидроксиламина по уравнениям (3) и (3а). Как показывает потенциометрическое титрование, при pH $\sim 8,0$ начинается выпадение гидроокиси лантана. Гидроксиламин может присутствовать как в виде ионов NH_4O^+, так и в виде молекул NH_3O; восстановление ионной и молекулярной форм протекает соответственно стехиометрическим схемам (3) и (3а). На рис. 1 представлены поляризационные кривые растворов 0,1 *M* $LaCl_3 + HCl + NH_3O$, снятые при помощи ртутного капельного электрода (при $-1,85$ V, $m = 1,8$ мг/сек., $\tau = 3,8$ сек.; потенциалы отнесены к н. к. э.). Растворы готовились прибавлением раствора NH_3O к исходному раствору состава 0,1 *M* $LaCl_3 + 5 \cdot 10^{-3}$ *M* HCl. Составы их, вычисленные с учетом разбавления первоначального раствора, приведены ниже. Из поляризационных кривых видно, что добавление NH_3O снижает величину предельного тока по водороду, в то же время несколько сдвигая начало водородной волны к более положительным потенциалам. При прибавлении гидроксиламина

(на рис. 1 начиная с кривой *5*) появляется вторая волна, причем суммарная высота обеих волн при увеличении концентрации гидроксиламина сначала падает (кривые *5*—*7*). Вторую волну естественно связать с реакцией восстановления гидроксиламина в аммиак [1]. Однако, уменьшение суммарной высоты обеих волн при увеличении концентрации гидроксиламина указывает на одновременное протекание реакции выделения водорода. В этом случае уменьшение тока по водороду при прибавлении гидроксиламина может перекомпенсировать увеличение тока восстановления гидроксиламина. При дальнейшем увеличении концентрации гид-

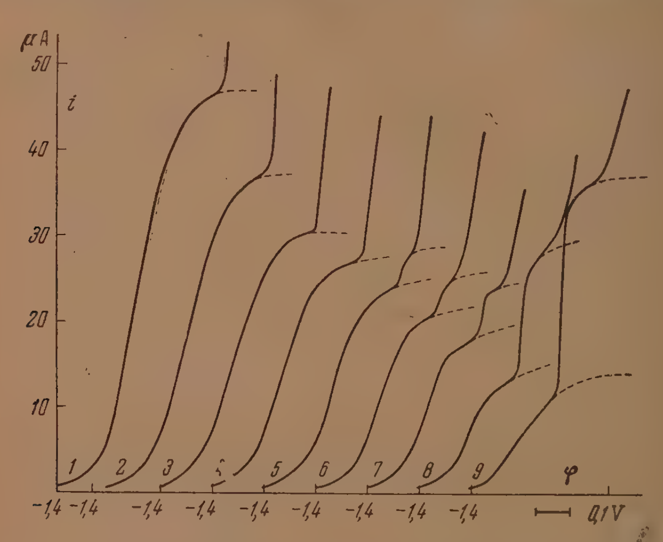


Рис. 1. Поляризационные кривые растворов: *1* — 30 мл 0,1 *M* $LaCl_3$+1,6 мл 0,0995 *N* HCl; *2* — 30 мл 0,1 *M* $LaCl_3$+1,6 мл 0,0995 *N* HCl+0.6 мл 0,05 *N* NH_2OH (pH=8,5); *3* — 30 мл 0,1 *M* $LaCl_3$+1,6 мл 0,0995 *N* HCl+1.0 мл 0,05 *N* NH_2OH (pH=8,5); *4* — 30 мл 0,1 *M* $LaCl_3$+1,6 мл 0,0995 н. HCl+1,2 мл 0,05 *N* NH_2OH (pH=8,5); *5* — 30 мл 0,1 *M* $LaCl_3$+1,6 мл 0,0995 *N* HCl+1,4 мл 0,05 *N* NH_2OH (pH=8,5); *6* — 30 мл 0,1 *M* $LaCl_3$+1,6 мл 0,0995 *N* HCl+1,6 мл 0,05 *N* NH_2OH (pH=8,5); *7* — 30 мл 0,1 *M* $LaCl_3$+1,6 мл 0,0995 *N* HCl+2,0 мл 0,05 *N* NH_2OH (pH=8,5); *8* — 30 мл 0,1 *M* $LaCl_3$+1,6 мл 0,0995 *N* HCl+2,6 мл 0,05 *N* NH_2OH (pH=8,5); *9* — 30 мл 0,1 *M* $LaCl_3$+1,6 мл 0,0995 *N* HCl+3,6 мл 0,05 *N* NH_2OH (pH=8,5). Начало кривых соответствует потенциалу — 1,4 V относит. н. к. э.

роксиламина величина тока при потенциалах, соответствующих второй волне, возрастает (кривые *8* и *9*); как будет видно из дальнейшего, в этих системах при потенциалах второй волны протекает уже только реакция восстановления гидроксиламина.

При достаточном сдвиге потенциала в отрицательную сторону выступает волна фона, связанная с протеканием реакций (4) и (5); повышение концентрации гидроксиламина вызывает сдвиг этой волны в положительную сторону, облегчая разряд La^{3+}. К этому явлению мы вернемся ниже. Рассмотрим теперь некоторые кинетические и диффузионные характеристики реакций, протекающих на поверхности электрода.

ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА

Из сдвига начальной части водородной волны в положительную сторону при прибавлении NH_3O следует, что реакция (2) на фоне La^{3+} протекает скорее реакции (1); иначе говоря, гидроксиламин принадлежит

к числу оснований, катализирующих выделение водорода. Механизм этого каталитического действия неясен. Как показали измерения электрокапиллярной кривой растворов $(NH_4O)Cl$, любезно выполненные М. А. Геровичем, ион NH_4O^+ не обнаруживает заметной специфической (сверхэквивалентной) адсорбируемости на отрицательно заряженной поверхности электрода. Различие в скоростях реакций (1) и (2) не велико.

Ускорение выделения водорода при прибавлении NH_3O к кислому раствору наблюдается и на фоне K^+, но в этом случае оно менее выражено.

Влияние добавления NH_3O к HCl на предельный ток по водороду зависит от степени участия ионов NH_4O^+ в переносе протонов к поверхности электрода. Условия переноса протонов определяются величиной pH у поверхности электрода, которую мы обозначим через pH_s. В растворе существует равновесие между частицами NH_3O, NH_4O^+ и H_3O^+, выражаемое уравнением $\frac{[NH_3O][H_3O^+]}{[NH_4O^+]} = K$. Потенциометрическим титрованием раствора $(NH_4O)Cl$ при помощи KOH, причем pH определялось стеклянным электродом (рис. 2, кривая *2*), значение $\lg K$ в присутствии 0,1 *M* $LaCl_3$ было найдено равным — 5,85. При этом значении, как показывает графическое дифференцирование, лежит точка перегиба на кривой *2* рис. 2*. Из найденного значения *K* следует, что при $pH < 5{,}85$ гидроксиламин находится в растворе преимущественно в виде ионов NH_4O^+ и только при значениях pH, больших 5,85, концентрация NH_3O превышает концентрацию NH_4O^+.

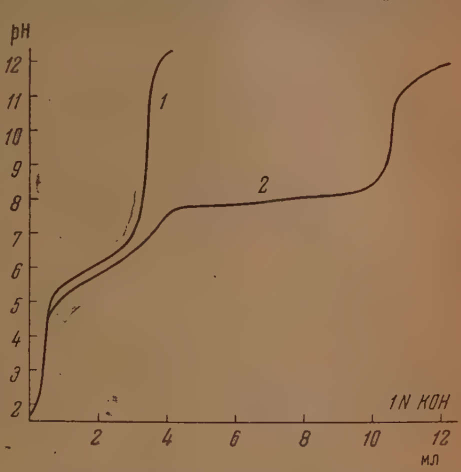


Рис. 2. Потенциометрическое титрование 1*N* KOH растворов: *1* — 30 мл 0,1 *M* $NH_2OH \cdot HCl$; *2* — 30 мл 0,1 *M* $NH_2OH \cdot HCl + 3$ мл 1 *M* $LaCl_3$

Рассмотрим состояние раствора у поверхности электрода при процессе выделения водорода в случае исходного раствора, содержащего ионы H_3O^+ и NH_4O^+ в сравнимых количествах. Величина $[H_3O^+]$ у поверхности электрода снижается по сравнению с первоначальным значением; однако до тех пор, пока pH_s заметно меньше 5,85, концентрация NH_4O^+ в околоэлектродном слое остается постоянной. Протекание реакции (2) не вносит изменений в это обстоятельство, так как образующиеся по (2) частицы NH_3O, присоединяя H^+, вновь дают ионы NH_4O^+. Если концентрация ионов NH_4O^+ у поверхности остается равной концентрации в середине раствора, то последние, очевидно, не могут участвовать в переносе протонов к поверхности, и ток диффузии определяется целиком диффузией ионов водорода. Это положение изменяется только тогда, когда pH_s в околоэлектродном слое достигает значения 5,85. При $pH_s > 5{,}85$ гидроксиламин у поверхности электрода находится частью или целиком в виде NH_3O и в диффузионном слое устанавливается градиент концентрации NH_4O^+. В этих условиях ионы NH_4O^+ будут принимать участие в переносе протонов, и предельный ток по водороду должен возрасти по сравнению с тем значением, которое определяется диффузией только ионов H_3O^+. Значение предельного тока для стационарной диффузии

* Согласно табличным данным, константа диссоциации растворов $NH_3O \cdot H_2O$ в отсутствие La^{3+} равна $1{,}07 \cdot 10^{-8}$ при 20° C; отсюда следует значение $\lg K = -6{,}17$, что согласуется с нашими данными, полученными без добавления La^{3+} (рис. 2, кривая *1*).

через диффузионный слой толщиной l при $pH_s > 5{,}85$ можно приближенно определить следующим образом. Обозначим коэффициент диффузии ионов H_3O^+ через $D_{H_3O^+}$, коэффициенты диффузии NH_3O и NH_4O^+, которые мы будем считать равными, через D_B, суммарную концентрацию гидроксиламина $[NH_4O^+] + [NH_3O]$ через c_B. Так как в отсутствии реакции (3) поток частиц NH_4O^+ к поверхности электрода равен потоку NH_3O в обратном направлении, то при выполнении условия равенства коэффициентов диффузии этих частиц должны быть равны по величине и противоположны по знаку соответствующие градиенты концентраций, а суммарная концентрация гидроксиламина во всех точках раствора должна быть постоянна: $c_B = \text{const}$.

Разобьем диффузионный слой на две части так, чтобы на границе их выполнялось условие $pH = 5{,}85$, и обозначим толщину слоя, более близкого к электроду, через l_1. Во внешней части диффузионного слоя выполняется условие $pH < 5{,}85$, и, следовательно, $\frac{[NH_3O]}{[NH_4O^+]} < 1$. Приближенно мы примем $\frac{[NH_3O]}{[NH_4O^+]} \sim 0$ и $[NH_4O^+] = c_B = \text{const}$. Во внешней части

диффузионого слоя ионы NH_4O^+ в этом приближении не участвуют в переносе протонов, и последний осуществляется ионами H_3O^+. Поток протонов на единицу поверхности $R_{H_3O^+}$ во внешней части диффузионного слоя равен, следовательно, $D_{H_3O^+}\frac{(c_{H_3O^+})_0 - (c_{H_3O^+})_{l_1}}{l - l_1}$, где $(c_{H_3O^+})_0$ и $(c_{H_3O^+})_{l_1}$—концентрации ионов H_3O^+ в объеме раствора и на указанной границе раздела. Так как $(c_{H_3O^+})_{l_1} \ll (c_{H_3O^+})_0$, то это выражение можно заменить на $D_{H_3O^+}\frac{(c_{H_3O^+})_0}{l - l_1}$. В части диффузионного слоя, примыкающей к электроду, во всех точках $[H_3O^+] \ll [NH_4O^+]$, и с достаточной точностью можно принять, что перенос протонов осуществляется только ионами NH_4O^+. Величина его на 1 см², следовательно, равна $D_B = \frac{[NH_4O^+]_{l_1} - [NH_4O^+]_s}{l_1}$ *. Величина $[NH_4O^+]_{l_1}$ при сделанных допущениях равна c_B; концентрацией ионов NH_4O^+ у поверхности электрода $[NH_4O^+]_s$ при достаточно высоких значениях pH_s можно пренебречь. Найденное выражение можно, следовательно, заменить на $\frac{D_B c_B}{l_1}$. Из условия стационарности вытекает, что

$$R_{H_3O^+}\frac{D_{H_3O^+}(c_{H_3O^+})_0}{l - l_1} = \frac{D_B c_B}{l_1}. \qquad (6)$$

Исключая l_1 из уравнения (6), находим

$$R_{H_3O^+} = \frac{D_{H_3O^+}(c_{H_3O^+})_0 + D_B c_B}{l}. \qquad (7)$$

Таким образом, предельный ток в случае $pH_s > 5{,}85$ выражается через концентрации ионов водорода и гидроксиламмония так, как будто бы оба иона независимо участвовали в переносе протонов.

---

* При расчете потоков диффузии мы не учитывали влияния реакции $NH_3O + H_3O^+ \rightarrow NH_4O^+ + H_2O$ и обратной ей на изменения концентрации. Покажем, что это не приводит к ошибке в наших выводах. Обозначим скорость первого процесса (количество NH_4O^+, образующееся в см³ в 1 сек.) через v_1, второго — через v_2.

Тогда дифференциальные уравнения переноса вещества в нашей системе могут быть написаны в следующем виде (ось x-ов направлена от поверхности электрода перпендикулярно к ней):

$$D_B = \frac{\partial^2 [NH_4O^+]}{\partial x^2} + v_1 - v_2 = \frac{\partial [NH_4O^+]}{\partial t}, \qquad (a)$$

Предполагая, что этот вывод может быть приближенно перенесен на случай диффузии к капельному электроду, находим следующее выражение для величины предельного тока при $pH_s > 5{,}85$:

$$i_d = MD^{1/2}_{H_3O^+}(c_{H_3O^+})_0 + MD^{1/2}_B c_B, \qquad (8)$$

где M — коэффициент в уравнении Ильковича, равный $0{,}607\, m^{2/3}\tau^{1/6}$, если концентрации выразить в мол/л, m — в мг/сек, i_d — в А/см². Если в исходном растворе содержится больше гидроксиламина, чем необходимо для нейтрализации кислоты, то выражение в правой части уравнения (8) сводится ко второму члену.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГИДРОКСИЛАМИНА В АММИАК

Как было показано ранее [1], в присутствии ионов La^{3+} скорость указанной реакции возрастает при повышении pH, чем обусловлен ее автокаталитический характер и появление скачков силы тока при определенных значениях потенциала (рис. 1, кривые *8*—*9*). Здесь мы остановимся на вопросе о высоте волны при восстановлении гидроксиламина. Так как при этой реакции, согласно (3) и (3а), тратятся протоны, то стационарное ее протекание требует подачи последних к поверхности электрода в виде ионов H_3O^+ или NH_4O^+. Лишь при значениях $pH_s \sim 8$ в балансе реакции по протонам может начать играть роль использование протонов молекул воды с освобождением и обратной диффузией OH^- от поверхности электрода в объем раствора в виде свободных ионов OH^- или $La(OH)^{2+}$ [2]. К рассмотрению этого случая мы вернемся несколько

$$D_B \frac{\partial^2 [NH_3O]}{\partial x^2} - v_1 + v_2 = \frac{\partial [NH_3O]}{\partial t} \qquad (b)$$

$$D_{H_3O^+} \frac{\partial^2 c_{H_3O^+}}{\partial x^2} - v_1 + v_2 = \frac{\partial c_{H_3O^+}}{\partial t}, \qquad (c)$$

Исключая из (a), (b) и (c) v_1 и v_2 и принимая во внимание условия стационарности, находим

$$D_B \left\{\frac{\partial [NH_4O^+]}{\partial x} + \frac{\partial [NH_3O]}{\partial x}\right\} = A,$$

$$D_B \frac{\partial [NH_4O^+]}{\partial x} + D_{H_3O^+} \frac{\partial c_{H_3O^+}}{\partial x} = B.$$

Величина A выражает суммарный поток гидроксиламина к поверхности электрода и, согласно сказанному в тексте, при потенциалах, при которых не происходит реакции восстановления гидроксиламина, равна нулю. Следовательно,

$$c_B = [NH_4O^+] + [NH_3O] = \text{const}.$$

Величина «B» выражает суммарный поток протонов к поверхности электрода $R_{H_3O^+}$. В части диффузионного слоя, более отдаленной от поверхности электрода, при сделанных в тексте допущениях $[NH_4O^+] = \text{const}$

$$R_{H_3O^+} = D_{H_3O^+} \frac{\partial c_{H_3O^+}}{\partial x}, \qquad (d)$$

в части, более близкой к поверхности $c_{H_3O^+} \ll [NH_4O^+]$ и

$$R_{H_3O^+} = D_B \frac{\partial [NH_4O^+]}{\partial x}. \qquad (e)$$

Из уравнения (d) и (e) получаются приведенные в тексте соотношения.

ниже. До тех пор пока у поверхности электрода трата протонов компенсируется только диффузией ионов водорода и гидроксиламмония, сила тока восстановления гидроксиламина определяется скоростью подачи этих ионов так же, как и сила тока выделения молекулярного водорода. Так как к тому же, согласно уравнению (3), при восстановлении гидроксиламина, если последний содержится в растворе в виде ионов NH_4O^+, как и при выделении H_2, на каждый электрон тратится один протон, то количественное соотношение между концентрацией ионов H_3O^+ и NH_4O^+ в объеме раствора и силой тока по водороду, выведенное ранее и выражаемое уравнением (8), сохраняет свою силу в случае восстановления гидроксиламина. Вследствие этого измерение силы тока не позволяет определить, каким образом суммарный ток на второй волне кривых *5—7* распределяется между реакциями (1), (2) и (3). Иначе обстоит дело, если величина pH_s в околоэлектродном слое достигает более высоких значений. Как было показано ранее [2], при $pH_s \sim 8$, в случае протекания реакций восстановления в присутствии лантана, возможен отвод ионов гидроксила от поверхности электрода в виде комплексных катионов типа $La(OH)^{2+}$ или благодаря выпадению осадка $La(OH)_3$. В этих условиях, например, реакцию (3а) правильнее выразить следующим уравнением

$$NH_3O + 2e^- + 2H_2O \rightarrow NH_4^+ + 3OH^-.$$

Диффузионные ограничения, связанные с необходимостью подачи ионов H_3O^+ или NH_4O^+ к поверхности электрода, в этом случае отпадают; предельная величина тока определяется скоростью диффузии гидроксиламина в виде NH_4O^+ и NH_3O и может быть, следовательно, вычислена при помощи выражения $MD_B^{1/2}\{[NH_4O^+] + [NH_3O]\}$.

СОПОСТАВЛЕНИЕ С ОПЫТНЫМИ ДАННЫМИ

Высоты волн в интересующем нас интервале потенциалов могут, таким образом, определяться в зависимости от pH_s следующими соотношениями:

При $pH_s < 5{,}85$ (выделение водорода; в переносе протонов участвуют ионы H_3O^+):

$$i = MD_{H_3O^+}^{1/2}(c_{H_3O^+})_0. \tag{9}$$

При $pH_s > 5{,}85$ (выделение водорода и восстановление гидроксиламина; в переносе протонов участвуют ионы H_3O^+ и NH_4O^+):

$$i = MD_{H_3O^+}^{1/2}(c_{H_3O^+})_0 + MD_B^{1/2}[NH_4O^+]. \tag{10}$$

При $pH_s \sim 8$ (восстановление гидроксиламина)

$$i = 2MD_B^{1/2}c_B. \tag{11}$$

В таблице сопоставлены результаты расчета по уравнениям (9), (10) и (11) с высотами волн, найденными на опыте как для первой, так и для второй волны. Для нахождения предельных токов проводилась экстраполяция, которая на рисунке передана пунктиром. К сожалению, экстраполяция эта вносит значительную неточность в истолкование опытных данных, особенно в случае вторых волн. Величины $MD_{H_3O^+}^{1/2}(c_{H_3O^+})_0$ для всех значений $(c_{H_3O^+})_0$ вычислялись из высоты волны для исходного раствора, не содержащего гидроксиламина, значения $MD_B^{1/2}c_B$ — из высоты второй волны на кривой *9* в предположении, что весь ток в этом случае является током восстановления гидроксиламина в аммиак. Из

№ кривых (рис. 1)	$(c_{H_3O^+})_0$	$[NH_4O^+]$	$[NH_3O]$	i, набл. 1-я волна	i, набл. 2-я волна	i, выч. по ур. (9)	i, выч. по ур. (10)	i. выч по ур. (11)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	$5{,}05\cdot10^{-3}$	—	—	47	—	(47)	—	—
2	$4{,}01\cdot10^{-3}$	$0{,}94\cdot10^{-3}$	—	37	—	37,2	40,6	—
3	$3{,}35\cdot10^{-3}$	$1{,}53\cdot10^{-3}$	—	31	—	31,2	36,8	—
4	$3{,}02\cdot10^{-3}$	$1{,}83\cdot10^{-3}$	—	27,5	—	28,1	34,8	—
5	$2{,}71\cdot10^{-2}$	$2{,}12\cdot10^{-3}$	—	25	28,5	25,2	33,0	15,6
6	$2{,}38\cdot10^{-3}$	$2{,}41\cdot10^{-3}$	—	22	25,5	22,1	30,9	17,7
7	$1{,}76\cdot10^{-3}$	$2{,}98\cdot10^{-3}$	—	20	25	16,4	27,4	21,9
8	$0{,}85\cdot10^{-3}$	$3{,}80\cdot10^{-3}$	—	16	28,5	7,9	21,9	27,9
9	—	4,52	$0{,}59\cdot10^{-3}$	14,5	37,5	0	16,6	(37,5)

значений высот волн для кривых *1* и *9* следует, что

$$D_{H_3O^+}^{1/2} : D_B^{1/2} = 2{,}52.$$

Значения i даны в μA.

Как видно из сопоставления чисел 5-го и 6-го столбцов с вычисленными значениями, приведенными в 7—9-м столбцах, значительная часть полученных опытных данных допускает однозначное толкование. Если отношение $\frac{[NH_4O^+]}{(c_{H_3O^+})_0}$ не превышает заметно единицу (кривые *2—6*), высота первой волны соответствует силе тока, вычисленной по уравнению (9); иначе говоря, в переносе протонов к поверхности электрода участвуют только ионы водорода, но не ионы гидроксиламмония. В этом интервале концентраций добавка гидроксиламина оказывает такое же влияние на предельный ток по водороду, какое оказала бы добавка, например, NaOH. Как было разъяснено выше, такие результаты должны получаться до тех пор, пока pH_s остается меньше 5,85. При дальнейшем возрастании отношения $\frac{[NH_4O^+]}{(c_{H_3O^+})_0}$ (кривые *7—9*) высота первой волны начинает заметно превышать величину, вычисленную по уравнению (9), приближаясь в случае раствора, содержащего избыток свободного NH_3O (кривая *9*), к величине, вычисленной по уравнению (10). В последнем случае реакция выделения водорода, очевидно, целиком обеспечивается протонами, переносимыми ионами NH_4O^+. Нужно отметить, что вычисление величины предельного тока первой волны при больших значениях отношения $\frac{[NH_4O^+]}{(c_{H_3O^+})_0}$ очень неточно. Высота первой волны кривых *7* и *8* указывает на одновременное участие ионов H_3O^+ и NH_4O^+ в переносе протонов. Отсюда нужно было бы сделать вывод, что при значительном избытке ионов NH_4O^+, по сравнению с ионами H_3O^+ в исходном растворе, величина pH_s достигает значений, близких к 5,85, до наступления второго подъема на поляризационной кривой. Возможно также, что благодаря начинающемуся восстановлению гидроксиламина в аммиак возникает градиент концентраций ионов NH_4O^+, которые благодаря этому могут принять участие в переносе протонов. Количественное истолкование этого промежуточного случая представляется пока неясным.

Для суммарных высот первой и второй волн, приведенных в 6-м столбце таблицы, наиболее простые результаты получаются при больших относительных концентрациях гидроксиламина (кривые *8* и *9*), с которых мы и начнем рассмотрение. Для растворов, использованных в этих опытах, как это видно из сопоставления значений i, приведенных в 8-м и 9-м столбцах, величина i, вычисленная по уравнению (11), превышает величину, вычисленную по уравнению (10). Иначе говоря, перенос протонов к электроду в этих случаях не может компенсировать трату их,

связанную с реакцией восстановления гидроксиламина. Отсюда следует, как это было разъяснено выше, что при приближении к предельному току восстановления гидроксиламина у поверхности электрода должна установиться щелочная реакция, вследствие чего восстановление гидроксиламина не сопровождается выделением водорода.

В согласии с этим выводом, суммарная высота первой и второй волн, как это следует из сравнения чисел 6-го и 9-го столбцов таблицы, для кривых *8* и *9* пропорциональна величине c_B. При меньших содержаниях гидроксиламина величина $D_{H_3O^+}^{1/2}(c_{H_3O^+})_0 + D_B^{1/2}[NH_4O^+]$ превышает $2D_B^{1/2}c_B$ и протекание процесса восстановления гидроксиламина уже не может поддержать щелочной реакции у поверхности электрода. При потенциалах второй волны протекает поэтому и реакция выделения водорода, что подтверждается превышением наблюденного значения силы тока над силой тока, вычисленной по уравнению (11), в случае кривых *5—7*. Как уже указывалось, из поляризационных измерений нельзя определить, каким образом суммарная сила тока распределяется между двумя процессами. Достижимые значения силы тока в этом случае определяются подачей протонов к поверхности электрода, которая может быть вычислена по уравнению (10). Как видно из сопоставления чисел 6-го и 8-го столбцов таблицы, наблюденные значения силы тока для кривых *5—7*, т. е. в интервале значений pH_s, при которых еще происходит выделение водорода, по мере роста концентрации гидроксиламина приближаются к значениям, вычисленным по уравнению (10). И в этом случае нужно отметить, что вычисление предельного тока, соответствующего второй волне, очень неточно.

Из рассмотрения полученного материала вытекает, что второй подъем силы тока всегда сопровождается сдвигом величины pH_s к более высоким значениям. В случае исходных растворов с относительно высокой концентрацией H_3O^+ ионов, сдвиг этот не приводит к переходу pH_s через значение 5,85; в растворах, содержащих большой избыток ионов NH_4O^+ и тем более свободный гидроксиламин, в результате возрастания силы тока, протекающей в этих случаях скачкообразно, в околоэлектродном слое достигается щелочная реакция.

Отличительной особенностью поляризационных кривых восстановления растворов, для которых выполняется условие $D_{H_3O^+}^{1/2}(c_{H_3O^+})_0 + D_B^{1/2}[NH_4O^+] < < 2D_B^{1/2}c_B$, является скачкообразное возрастание силы тока при переходе от первой ко второй волне. Ранее это явление было объяснено автокаталитическим характером реакции восстановления гидроксиламина, ускоряющейся при повышении pH [1]; теория возникновения скачков силы тока при автокаталитическом протекании электродного процесса была развита более подробно на примере реакции восстановления NO_3^- [2]. На основании первых полученных результатов представлялось, что между поляризационными кривыми восстановления NO_3^- и NH_3O имеется существенное различие, заключающееся в отсутствии во втором случае явлений гистерезиса. Более точный промер поляризационных кривых растворов гидроксиламина показал, однако, что и в этом случае кривые прямого и обратного хода не совпадают, образуя ясно выраженную гистерезисную петлю (рис. 3). Можно, следовательно, предполагать, что развитая для случая восстановления NO_3^- теория скачкообразных изменений силы тока применима и к восстановлению NH_3O.

Изложенные представления могут быть верны лишь при условии, что предельные токи, наблюдаемые в системах, содержащих гидроксиламин и ионы водорода, имеют диффузионную природу, а не определяются скоростью реакций, протекающих в объеме раствора. Опыт, проведенный, к сожалению, только с одним раствором, показывает, что это действительно так. На рис. 4 изображена наблюденная зависимость предельного

тока первой волны солянокислого гидроксиламина на фоне 0,1 *M* $CaCl_2$ от давления столба ртути *p*. Как следует из этих данных, предельные токи прямо пропорциональны $\sqrt{p}$, что подтверждает их диффузионную природу.

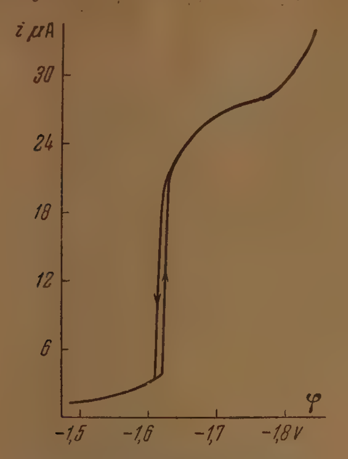


Рис. 3. Поляризационная кривая раствора: 0,1 *M* $LaCl_3$+(3,6·10^{-3} *M* $NH_2OH\cdot HCl$(pH~5,9)

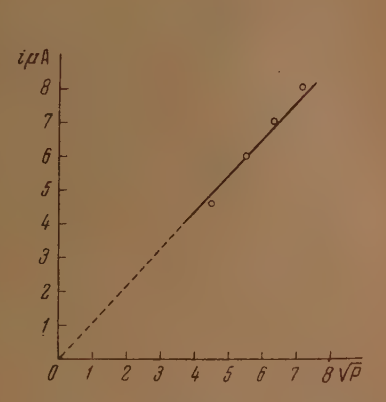


Рис. 4. Зависимость i_d первой волны $NH_2OH\cdot HCl$ от давления столба ртути. Состав раствора 0,1 *M* $CaCl_2$+2,78·10^{-3}*M* $NH_2OH\cdot HCl$

ВЛИЯНИЕ pH НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ La^{3+}

Как уже было отмечено выше, волна фона, связанная в первую очередь с протеканием реакции (4), смещается в положительную сторону при повышении концентрации гидроксиламина в исходном растворе. Явление это не зависит, однако, от какого-либо специфического действия гидроксиламина или образующегося аммиака, а обусловлено целиком повышением pH_s. В этом легко убедиться, исследуя влияние подщелачивания и подкисления на положение волны La^{3+} в растворах, не содержащих добавок NH_3O. Как видно из рис. 5, и в этом случае волна лантана смещается в положительную сторону при повышении pH раствора. Иначе говоря, процесс разряда ионов La^{3+} ускоряется в присутствии ионов OH^-. Аналогичные явления уже были описаны в электрохимической литературе, хотя на них и не было обращено достаточного внимания. Так, потенциал выделения празеодима смещается в положительную сторону при подщелачивании раствора [3]. Подобным же образом ведут себя и другие редкоземельные элементы [4, 5], а также кобальт [6] и индий [7]. Известно также, что анодная поляризация при растворении железа снижается при уменьшении кислотности, и хотя это явление объяснялось изменением состояния поверхности железного электрода, в действительности оно, возможно, имеет причины, близкие к явлению, описанному в настоящей работе [8]. Наиболее правдоподобно предположение, связывающее влияние повышения pH с увеличением содержания в растворе ионов $La(OH)^{2+}$, находящихся в равновесии с ионами La^{3+}:

$$La^{2+} + OH^- \rightleftarrows La(OH)^{2+}.$$

Аналогичное предположение для случая восстановления Co^{2+} уже высказывалось в работе [6].

Представляется вероятным, что ток обмена между лантаном, растворенным в ртути, и ионами $La(OH)^{2+}$ электролита больше, чем ток обмена

с сильно гидратированными ионами La^{3+}. Наличие очень прочно связанной гидратной оболочки в последнем случае может приводить к появлению значительной энергии активации электрохимического процесса при потенциалах, близких к равновесному. Соображения эти подтверждаются тем, что скорость обмена между ионом Fe^{2+} и гидролизованным ионом $Fe(OH)^{2+}$ более чем в 1000 раз превышает скорость обмена между Fe^{2+} и негидролизованным ионом Fe^{3+} [9].

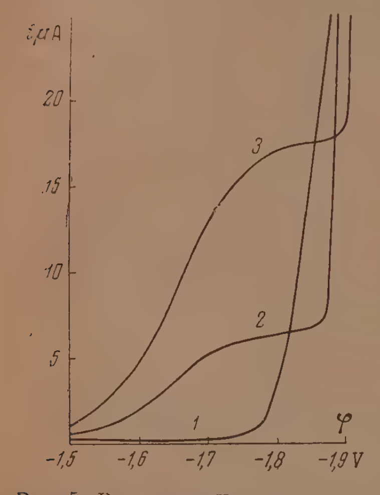


Рис. 5. Влияние pH на i, φ — кривые восстановления иона лантана: 1) 0,1 M $LaCl_3$ (pH∼6); 2) + $0{,}663 \cdot 10^{-3}$ N HCl; 3) + $1{,}96 \cdot 10^{-3} N$ HCl.

Вопрос о влиянии pH на скорость разряда металлических катионов заслуживает дальнейшего более широкого исследования.

Волна лантана не дает ясно выраженного предельного тока. Даже при малых содержаниях La^{3+} в растворе при увеличении катодной поляризации наблюдается непрерывное увеличение силы тока, которое можно объяснить только выделением водорода из воды согласно реакции (5). На капельном электроде при этом появляются и пузырьки газа. Выделение водорода в присутствии ионов La^{3+} происходит при существенно более положительном потенциале (∼ на 0,5 V), чем в случае растворов NaOH или KOH. Значительный интерес представляет вопрос о причине каталитического действия ионов La^{3+} на разряд молекулы воды. Согласно теории замедленного разряда специфическая адсорбция катионов, увеличивая эффективную составляющую поля двойного слоя, должна вызывать ускорение разряда молекул воды, в то время как в кислых растворах специфическая адсорбция катионов вызывает замедление разряда ионов водорода, снижая их поверхностную концентрацию. О. Л. Капцан и З. А. Иофа действительно наблюдали небольшое ускорение выделения водорода из щелочных растворов в присутствии тетразамещенных аммонийных солей [10]. Как показали емкостные измерения [11], ионы лантана на отрицательно заряженной поверхности адсорбируются в сверхэквивалентных количествах, меняя знак ψ_1 — потенциала с отрицательного на положительный. Качественно ускорение выделения водорода из молекул воды под влиянием лантана может быть объяснено на этом основании, так как скорость этой реакции пропорциональна $\exp\left\{\frac{-\alpha(\varphi-\psi_1)F}{RT}\right\}$. Большая величина наблюденного эффекта заставляет предположить, что разряжаются молекулы воды, находящиеся в непосредственной близости к положительному иону лантана, например, входящие в его гидратную оболочку.

ВЫВОДЫ

Исследование условий протекания реакций выделения водорода и восстановления гидроксиламина в растворах, содержащих ионы H_3O^+ и гидроксиламин на фоне La^{3+}, показало, что величина предельного тока выделения водорода в доступном исследованию интервале потенциалов определяется переносом ионов H_3O^+, пока отношение $\frac{[NH_4O^+]}{[H_3O^+]}$ меньше или порядка единицы. При более высоких значениях этого отношения величина pH у поверхности электрода (pH_s) достигает значений, при которых

гидроксиламин существует в растворе в виде молекул NH_3O, а не ионов NH_4O^+ ($pH_s > 5{,}85$). В этих условиях в диффузионном слое создается градиент концентрации ионов NH_4O^+, что делает возможным их участие в переносе протонов и повышает величину предельного тока по водороду. При этих же значениях pH_s делается возможным параллельное протекание реакции восстановления гидроксиламина в аммиак. При таком выборе состава раствора, когда подача протонов к поверхности электрода не может компенсировать их трату при восстановлении гидроксиламина и при участии в диффузионном процессе ионов NH_4O^+, величина pH_s достигает значений, лежащих в щелочной области ($pH_s \sim 8$). Возрастание силы тока в этих условиях происходит скачкообразно, что связано с автокаталитическим действием ионов OH^- на реакцию восстановления NH_3O, и на поляризационной кривой появляется петля гистерезиса. Ток на второй волне в этом случае идет целиком на восстановление NH_3O в аммиак.

Повышение величины pH_s облегчает восстановление иона лантана, что связано, повидимому, с большей реакционной способностью ионов типа $La(OH)^{2+}$ по сравнению с негидролизованными ионами La^{3+}. Ионы La^{3+} вызывают значительное снижение перенапряжения выделения водорода из воды.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступила
30. XII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Жданов, А. Н. Фрумкин, ДАН СССР, 92, 789, 1953.
2. А. Н. Фрумкин, С. И. Жданов, ДАН СССР, 96, 805, 1954.
3. A. Swensen, G. Glockler, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 1641, 1949.
4. C. R. Estee, G. Glockler, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 1344, 1948.
5. S. W. Rabideau, G. Glockler, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 1342, 1948.
6. R. Brdička, Coll. Czech. Chem. Commun. 3, 396, 1931.
7. D. Cozzi, S. Vivarelli, Zs. f. Elektrochem., 57, 408, 1953.
8. J. D'Ans, W. Breckheimer, Zs. f. Elektrochem., 56, 585, 1952.
9. J. Silverman, R. Dodson, Journ. phys. Chem., 56, 846, 1952.
10. О. Л. Капцан, З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 26, 201, 1952.
11. М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 17, 295, 1943.

О СВЯЗИ МЕЖДУ РАСТВОРИМОСТЬЮ И ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЛЕТУЧЕСТЬЮ

В. Б. Коган

Растворимость и относительная летучесть зависят от молекулярных свойств компонентов растворов, и поэтому они однозначно связаны термодинамически. Чем больше различие свойств компонентов раствора, тем, как правило, больше отклонение парциальных давлений от величин, соответствующих идеальным растворам, и тем более вероятна ограниченная взаимная растворимость компонентов. Связь между отклонениями от идеального поведения и взаимной растворимостью в бинарных системах была рассмотрена Гильдебрандом [1], показавшим, что с увеличением отклонений от идеального поведения возрастает тенденция к расслаиванию.

Рассмотрим зависимость парциальных давлений пара от состава в бинарной системе 1—3, компоненты которой (1 и 3) взаимно растворимы и имеют давление насыщенного пара в чистом виде p_1 и p_3, и в системе 2—3, компоненты которой (2 и 3) имеют такие же, как и в первой, давления пара ($p_2 = p_1$), но образуют в определенном интервале концентраций две жидкие фазы. Из известных свойств бинарных систем следует, что при одинаковых температуре и составе парциальные давления и коэффициенты активности компонентов в системе 2—3 будут превышать парциальные давления и коэффициенты активности компонентов в системе 1—3. Из рассмотрения известных закономерностей, характеризующих зависимость коэффициентов активности в указанных системах от состава, следует, что с уменьшением взаимной растворимости в системе 2—3 и увеличением концентрации компонента 3 (x_3) разница между коэффициентами активности компонентов систем 2—3 и 1—3 при одинаковой концентрации компонента 3 должна возрастать. Таким образом, при $x_3 = \mathrm{const}$

$$\gamma_{23} > \gamma_{13} \quad \text{и} \quad \gamma_{32} > \gamma_{31}, \tag{1}$$

где γ_{13}, γ_{23}, γ_{31} и γ_{32} — коэффициенты активности компонентов 1, 2 и 3 в бинарных системах 1—3 и 2—3.

Для выявления связи между растворимостью и относительной летучестью в многокомпонентных системах можно воспользоваться известными термодинамическими соотношениями, характеризующими условия равновесия.

Рассматривая многокомпонентную систему при постоянных температуре и давлении, имеем следующее выражение для определения изменения изобарного потенциала раствора по сравнению с чистыми компонентами (ΔZ)

$$\Delta Z = Z - \sum_{i=1}^{n} \mu_i^0 x_i = \sum_{i=1}^{n} (\overline{\mu}_i - \mu_i^0)\, x_i, \tag{2}$$

где $\overline{\mu}_i$ и μ_i^0 — химические потенциалы компонента i в растворе и в чистом виде при температуре и давлении системы и x_i — молярная доля компонента i в растворе.

Так как

$$\bar{\mu}_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i, \tag{3}$$

то

$$\Delta Z = RT \sum_{i=1}^{n} x_i \ln a_i \tag{4}$$

или

$$\Delta Z = RT \left(\sum_{i=1}^{n} x_i \ln x_i + \sum_{i=1}^{n} x_i \ln \gamma_i \right) = \Delta Z_{ид} + \delta Z, \tag{5}$$

где a_i и γ_i — активность и коэффициент активности компонента i.

Величина $\Delta Z_{ид}$ выражает изменение изобарного потенциала идеального раствора, имеющего тот же состав, что и рассматриваемый, а δZ является разницей между изобарными потенциалами реального и идеального растворов.

Величины коэффициентов активности компонентов многокомпонентной системы зависят от взаимодействия всех компонентов друг с другом, и поэтому нельзя дать их строгое термодинамическое определение через коэффициенты активности компонентов бинарных систем. Если, однако, пренебречь влиянием всех компонентов друг на друга и принять [2], что изменение изобарного потенциала реального раствора по сравнению с идеальным в многокомпонентной системе складывается из изменений, имеющих место в бинарных системах, то приближенно можно написать:

$$\delta Z \approx RT \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{k \neq 1}^{n} \ln \gamma_{ik} \tag{6}$$

и

$$\Delta Z \approx RT \sum_{i=1}^{n} x_i (\ln x_i + \sum_{k \neq i}^{n} \ln \gamma_{ik}), \tag{7}$$

где γ_{ik} — коэффициент активности компонента i в бинарной смеси ik при молярной доле компонента k, равной x_k.

Сравнивая уравнения (2) и (7), получаем

$$\bar{\mu}_i - \mu_i^0 = RT (\ln x_i + \sum_{k \neq i}^{n} \ln \gamma_{ik}). \tag{8}$$

Изменение химического потенциала компонента i в паровой фазе выражается, как известно, следующей зависимостью:

$$\bar{\mu}_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0}, \tag{9}$$

где f_i и f_i^0 — летучести компонента i в растворе и в чистом виде при одинаковой температуре.

Для системы, находящейся в равновесии, из уравнений (8) и (9) следует

$$\frac{f_i}{f_i^0} = x_i \prod_{k \neq i}^{n} \gamma_{ik}. \tag{10}$$

Если пренебречь отклонениями паров от поведения идеальных газов то из уравнения (10) получаем

$$\alpha_{ij} = \left(\prod_{k \neq i}^{n} \gamma_{ik} \right) : \left(\prod_{k \neq j}^{n} \gamma_{jk} \right) \frac{p_i^0}{p_j^0}, \tag{11}$$

где $\alpha_{ij} = \frac{y_i}{x_i} : \frac{y_j}{x_j}$ — коэффициент относительной летучести компонентов i и j, y_i и y_j, x_i и x_j — молярная доля компонентов i и j — в паре и в жидкости, а p_i° и p_j° — давления их насыщенных паров при температуре смеси.

Применим соотношение (11) для выяснения связи между растворимостью и относительной летучестью в трехкомпонентной системе. Предположим, что компоненты 2 и 3 обладают ограниченной взаимной растворимостью, а компонент 1 полностью растворим в компонентах 2 и 3.

Из (11) имеем

$$\frac{(\alpha_{21})_{\text{тр}}}{(\alpha_{21})_{\text{бин}}} = \frac{\gamma_{21}\gamma_{23}\gamma'_{12}}{\gamma_{12}\gamma_{13}\gamma'_{21}}, \tag{12}$$

где $(\alpha_{21})_{\text{тр}}$ и $(\alpha_{21})_{\text{бин}}$ — коэффициенты относительной летучести 2 и 1 компонентов в тройной и бинарной системах и γ'_{12} и γ'_{21} — коэффициенты активности 1 и 2 компонентов в бинарной смеси, имеющей такое же относительное содержание этих компонентов, как в тройной системе $\left(x'_1 = \frac{x_1}{x_1 + x_2}\right.$ и $\left.x'_2 = \frac{x_2}{x_1 + x_2}\right)$.

Так как $x'_1 > x_1$ и $x'_2 > x_2$, то в общем случае $\gamma_{12} \neq \gamma'_{12}$ и $\gamma_{21} \neq \gamma'_{21}$. Если в бинарной системе 1—2 имеют место положительные отклонения от идеального поведения, то в подавляющем большинстве случаев должны соблюдаться неравенства $\gamma_{12} \leqslant \gamma'_{12}$ и $\gamma_{21} \leqslant \gamma'_{21}$. Если отклонения от идеального поведения в системе 1—2 отрицательны, то $\gamma_{12} \geqslant \gamma'_{12}$ и $\gamma_{21} \geqslant \gamma'_{21}$. Из рассмотрения характера зависимости коэффициентов активности бинарных смесей от состава можно заключить, что различие между коэффициентами γ_{12} и γ'_{12}, γ_{21} и γ'_{21} должно возрастать с увеличением разницы концентраций x_1 и x_2. Рассматривая системы с положительными отклонениями от идеального поведения, имеем, как правило:

При

$$x_1 \ll x_2, \quad \gamma_{12} < \gamma'_{12}, \quad \gamma_{21} \to 1, \quad \gamma'_{21} \to 1 \text{ и } \frac{\gamma_{21}\gamma'_{12}}{\gamma_{12}\gamma'_{21}} > 1,$$
$$x_1 \to 0, \quad x_1 \to 0. \tag{13а}$$

Если x_1 и x_2 близки, то величина $\gamma_{21}\gamma'_{12}/\gamma_{12}\gamma'_{21}$ в большинстве случаев не очень сильно отличается от единицы.

При

$$x_2 \ll x_1, \quad \gamma_{12} \to 1, \quad \gamma'_{12} \to 1, \quad \gamma'_{21} > \gamma_{21} \text{ и}$$
$$x_2 \to 0, \quad x_2 \to 0$$
$$\frac{\gamma_{21}\gamma'_{12}}{\gamma_{12}\gamma'_{21}} < 1. \tag{13б}$$

При отрицательных отклонениях от идеального поведения в бинарной системе 1—2 знаки неравенства в (13) меняются на обратные.

Легко видеть, что отклонение величины $\gamma_{21}\gamma'_{12}/\gamma_{12}\gamma'_{21}$ от единицы при прочих равных условиях должны возрастать с увеличением концентрации третьего компонента в растворе. Так как, согласно изложенному выше, для бинарных систем $\gamma_{23} > \gamma_{13}$ и разница между этими величинами возрастает с увеличением концентрации компонента 3, то, исходя из соотношений (12) и (13), можно сделать заключение о том, что в трехкомпонентных системах по сравнению с бинарными возрастает относительная летучесть компонентов, обладающих ограниченной взаимной растворимостью.

Учитывая приближенный характер допущения (6), на основании соотношений (12) и (13) не представляется возможным решить вопрос о вероятности отклонения от изложенной закономерности в области малых концентраций одного из компонентов (компонента 2 — при положительных и компонента 1 — при отрицательных отклонениях от идеального поведения в бинарной системе 1—2).

Как уже указывалось, величина γ_{23}/γ_{13} возрастает с увеличением концентрации компонента 3. На основании этого из соотношения (12) можно заключить, что относительная летучесть компонента 2 в тройной системе, по сравнению с бинарной, должна возрастать с увеличением концентрации компонента 3.

При помощи уравнения (11) могут быть получены соотношения, аналогичные (12), для систем с числом компонентов больше трех.

Необходимо отметить, что хотя соотношение (11) позволяет сделать заключение о характере связи между растворимостью и относительной летучестью, использование его для количественной оценки изменения относительной летучести в многокомпонентной системе по сравнению с бинарной может дать лишь ориентировочные результаты из-за того, что допущение (6), использованное при выводе соотношения (11), является весьма приближенным.

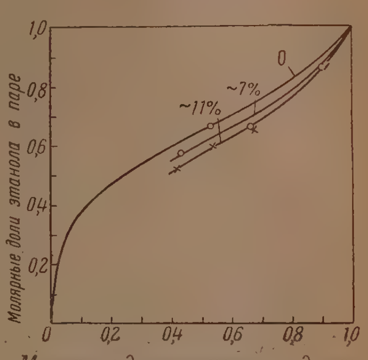


Рис. 1. Кривые равновесия системы этанол — вода при различных содержаниях 1,2-дихлорэтана [3]

Для проверки изложенных соображений о связи между растворимостью и летучестью были обработаны данные о равновесии между жидкостью и паром в ряде трехкомпонентных систем [3—8]. При постоянной молярной доле (x_3) компонента, обладающего ограниченной растворимостью в одном из двух других, определялось относительное содержание последних в парах $\left(y_1' = \frac{y_1}{y_1 + y_2}\right.$ и $\left.y_2' = \frac{y_2}{y_1 + y_2}\right.$, где y_1 и y_2 — молярные доли первого и второго компонентов в трехкомпонентном паре), которое сравнивалось с составом пара бинарной смеси, имеющей состав, равный относительному содержанию тех же компонентов в тройной системе $\left(x_1' = \frac{x_1}{x_1 + x_2}\right.$ и $\left.x_2' = \frac{x_2}{x_1 + x_2}\right.$, где x_1 и x_2 — молярные доли первого и второго компонентов в тройном растворе). Величины x_1, x_2, y_1 и y_2 определялись из диаграмм равновесия трехкомпонентных систем [5—8] или непосредственно из таблиц, дающих равновесные составы жидкой и паровой фаз [3, 4]. Для иллюстрации результатов, полученных при описанной обработке, приводятся рис. 1—6.

Из рассмотрения рис. 1—6 видно, что для всех систем обнаруживается указанная выше закономерная связь между растворимостью и относительной летучестью. Применительно к трехкомпонентным системам эта закономерность может быть сформулирована следующим образом. При прибавлении к бинарной смеси третьего компонента возрастает относительная летучесть того компонента бинарной смеси, в котором меньше растворим третий компонент. В согласии с изложенным выше, разница относительных летучестей компонентов бинарной смеси, как видно из рис. 1—6, возрастает с увеличением концентрации третьего компонента, обладающего ограниченной взаимной растворимостью с одним из компонентов рассматриваемой смеси.

Данные, приведенные на рис. 1—6, показывают, что эта закономер-

ность имеет место во всех системах при различных составах жидкости, что дает основание считать, что она имеет весьма общий характер.

Пользуясь найденной закономерностью, представляется возможным производить оценку правильности данных о равновесии между жидкостью и паром в трехкомпонентных системах. В качестве примера на рис. 7 при-

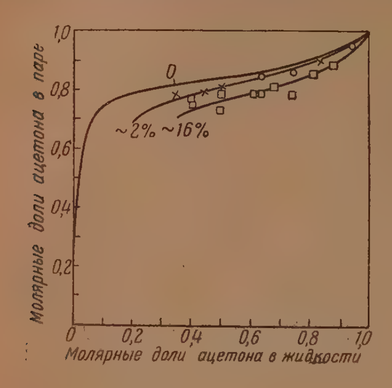


Рис. 2. Кривые равновесия системы ацетон — вода при различных содержаниях хлороформа [4]

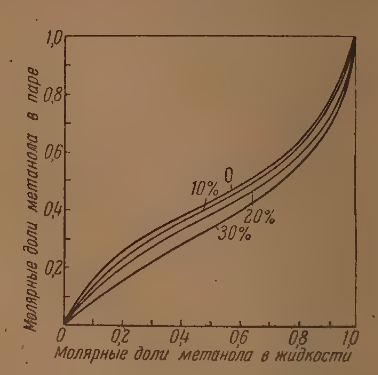


Рис. 3. Кривые равновесия системы метанол — метилацетат при различных содержаниях воды [5]

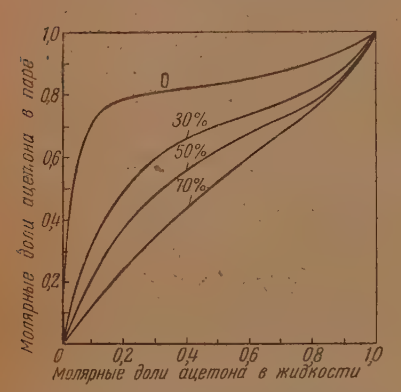


Рис. 4. Кривые равновесия системы ацетон — вода при различных содержаниях метилэтилкетона [6]

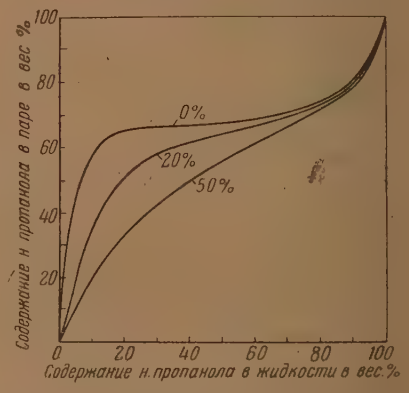


Рис. 5. Кривые равновесия системы н-пропанол — вода при различных содержаниях нитрометана [7]

ведены результаты проверки экспериментальных данных о равновесии между жидкостью и паром в системе этиловый спирт — этиловый эфир — вода при давлении 2 атм [9].

Как видно из рис. 7, экспериментальные точки, соответствующие примерно постоянному содержанию этилового эфира в жидкой фазе, располагаются по обе стороны от кривой равновесия этилового спирта и воды, что указывает на неточность экспериментальных данных.

Особый интерес представляет проверка справедливости найденной закономерности в области малых концентраций одного из компонентов, обладающих ограниченной растворимостью.

Из всех рассмотренных систем наибольший интерес представляют системы метанол — метилацетат — вода, ацетон — метилэтилкетон — вода и этанол — этилацетат — вода, из-за относительно большой взаимной растворимости воды и соответственно метилацетата, метилэтилкетона и этилацетата. Однако только для системы этанол — этилацетат — вода

имеется значительное число экспериментальных данных в интересующей нас области концентраций. На рис. 8 и 9 в большом масштабе изображены часть кривой равновесия системы этанол — этилацетат и системы этанол — вода. На этих рисунках помещены экспериментальные точки, соответствующие различным содержаниям этилацетата (до 63%) (рис. 8) и воды (от 8 до 90%) (рис. 9).

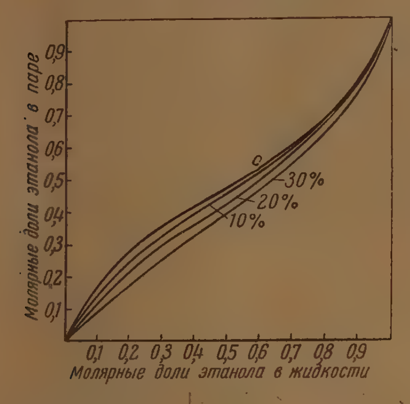


Рис. 6. Кривые равновесия системы этанол — этилацетат при различных содержаниях воды [8]

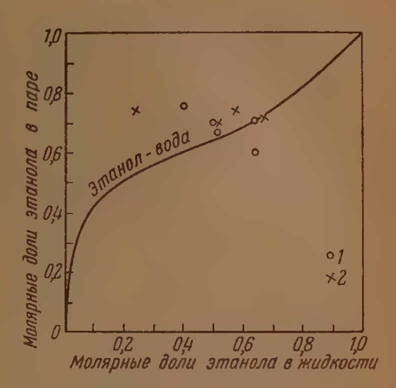


Рис. 7. Результаты проверки экспериментальных данных о равновесии между жидкостью и паром в системе этанол — этиловый эфир — вода при 2 атм [9], *1* — ~10% эфира; *2* — ~22% эфира

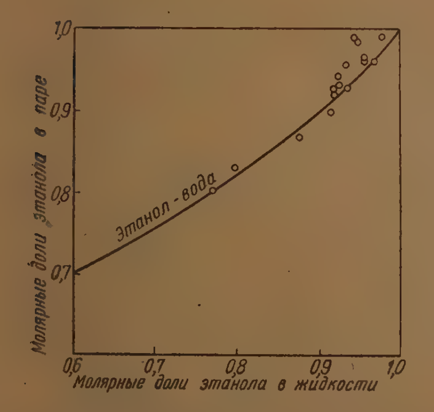


Рис. 8. Данные о равновесии между жидкостью и паром в системе этанол — этилацетат в области высоких концентраций этанола при различных содержаниях этилацетата

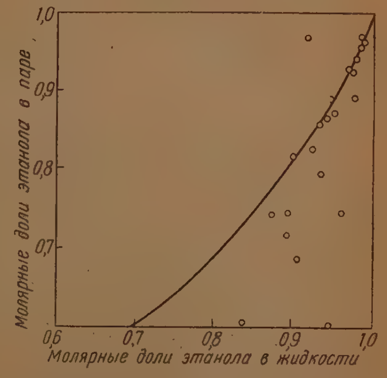


Рис. 9. Данные о равновесии между жидкостью и паром в системе этанол — вода в области высоких концентраций этанола при различных содержаниях воды

Как видно из данных, приведенных на рис. 8 и 9, экспериментальные точки располагаются по обе стороны от кривых равновесия бинарных смесей. Это указывает на недостаточную точность экспериментальных данных в рассматриваемой области концентраций и не дает возможности сделать заключение о наличии отклонений от найденной закономерности, характеризующей связь между растворимостью и относительной летучестью.

Необходимо отметить, что обнаруженная связь между растворимостью и относительной летучестью имеет важное прикладное значение для вы-

бора разделительных агентов в процессах азеотропной и экстрактивной ректификации, так как по соображениям технологического характера в этих процессах наиболее желательно применение разделительных агентов, обладающих ограниченной растворимостью в одном или нескольких компонентах разделяемой смеси.

ВЫВОДЫ

1. На основании рассмотрения термодинамических соотношений, характеризующих условия равновесия многокомпонентных систем, найдена связь между растворимостью и относительной летучестью, которая может быть сформулирована следующим образом: в многокомпонентных системах по сравнению с бинарными возрастает относительная летучесть тех компонентов, которые обладают меньшей взаимной растворимостью. С увеличением концентрации в жидкой фазе компонента, обладающего ограниченной взаимной растворимостью с одним или несколькими компонентами системы, возрастает относительная летучесть последних.

2. Правильность заключений о связи между растворимостью и относительной летучестью подтверждена путем рассмотрения экспериментальных данных о равновесии между жидкостью и паром в ряде трехкомпонентных систем.

3. На основе закономерности, характеризующей связь между растворимостью и относительной летучестью, представляется возможным производить оценку правильности экспериментальных данных о равновесии жидкость — пар систем, содержащих компоненты с ограниченной взаимной растворимостью. Эта закономерность имеет также важное значение для выбора разделительных агентов для процессов азеотропной и экстрактивной ректификации.

Институт прикладной химии
Ленинград

Поступила
31. XII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Г. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов, М., 1938, стр. 38.
2. B. S. Edwards и др., Ind. Eng. Chem., 46, 194, 1954.
3. В. В. Удовенко и Л. Г. Фаткулина, Журн. физ. химии, 26, 719 и 1438, 1952.
4. W. Reinders, G. H. de Minjer, Rec. Trav. Chim., 66, 573, 1947.
5. A. G. Crawford, G. Edwards, D. S. Lindsay, Journ. Chem. Soc., No. 5, 1054, 1949.
6. D. F. Othmer и др., Ind. Eng. Chem., 44, 1872, 1952.
7. A. R. Fowler, H. Hunt, Ind. Eng. Chem., 33, 90, 1941.
8. J. Griswold и др., Ind. Eng. Chem., 41, 2352, 1949.
9. W. P. Moeller, S. W. Englund, T. K. Tsui, D. F. Othmer, Ind. Eng. Chem., 43, 711, 1951.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КАДМИЯ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ КАЛИЯ

Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева

Задачей настоящей работы явилось исследование влияния галоидных солей на электрохимическое поведение кадмия в растворах серной кислоты.

В настоящее время можно считать твердо установленным, что поведение многих металлов в условиях самопроизвольного растворения в кислых растворах электролитов существенно зависит не только от концентрации ионов водорода, принимающих непосредственное участие в процессе, но и от природы и концентрации присутствующих в растворе анионов. Влияние анионного состава раствора проявляется как на скорости растворения и величине стационарного потенциала, так и на продолжительности периода индукции, наблюдаемого в начальной стадии взаимодействия многих металлов с кислотами. Согласно, например, данным работы [1], скорости растворения алюминия в растворах 1,0 N HCl и 2,0N H_2SO_4, имеющих примерно одинаковую концентрацию ионов водорода, различаются между собой почти в 44 раза. В работе [2] было обнаружено заметное различие в ходе v_c — $[H^{\cdot}]$ кривых, полученных в серной и соляной кислотах. Н. А. Изгарышев и В. М. Иорданский [3] показали, что скорость растворения алюминия в растворах HCl возрастает при добавлении хлорида щелочного металла. Аналогичные данные были получены в работе [4], согласно результатам которой скорость растворения алюминия в 0,5 N растворе HCl возрастает почти в 5 раз при добавлении хлоридов щелочных металлов в количестве 1 г-экв/л.

В работе Н. А. Изгарышева и А. Д. Обручевой [5], исследовавших растворение хрома в 2,0N H_2SO_4, показано, что индукционный период процесса заметно сокращается при добавлении хлоридов щелочных металлов. При сравнении действия хлоридов и бромидов, взятых в одинаковой концентрации, этими авторами было установлено, что добавление хлоридов сокращает индукционный период при растворении хрома в 2 N H_2SO_4 значительно сильнее, чем добавление бромидов.

Из имеющихся в литературе данных можно сделать вывод, что порядок взаимного расположения анионов по их влиянию на величину стационарного потенциала и скорость растворения металла в кислоте определяется не только их природой. Согласно, например, данным работы [6], в которой изучалось влияние добавок различных солей на скорость растворения никеля в 3,0 N растворе H_2SO_4, галоидные ионы, вызывающие уменьшение растворимости, могут быть расположены в следующий ряд: $Br' < F' < Cl' < J'$. Если судить, однако, по изменению скорости растворения алюминия [3], вызываемому добавками галоидных солей калия к раствору 2,0 N серной кислоты, те же анионы могут быть расположены в следующий ряд $J' < Br' < Cl' < F'$. Как показали исследования Г. В. Акимова и Е. Н. Палеолог [7], такой же порядок взаимного расположения галоидных ионов сохраняется при определении величины стационарного потенциала алюминия в растворах галоидных солей.

Наблюдаемую зависимость скорости растворения металлов от природы аниона электролита большинство исследователей объясняет изменением эффективности или состояния пассивирующей окисной пленки с изменением природы аниона. По мнению одних авторов [8], это связано с неодинаковой проницающей способностью различных анионов через такую пленку, а по мнению других [9], с их различной пептизирующей способностью по отношению к веществу пленки.

В ряде работ [10, 11] рассматриваемое действие анионов связывается с адсорбцией их на поверхности металла.

Следует отметить, что в большинстве работ совершенно не учитывается возможность непосредственного влияния адсорбированных анионов на кинетику катодной и анодной реакций, сопряженно протекающих на поверхности саморастворяющегося металла. В значительной части работ отсутствуют данные не только о кинетике указанных реакций, но и о поведении стационарного потенциала.

В настоящей работе исследовано влияние добавок галоидных солей как на скорость растворения и величину стационарного потенциала кадмия, так и на кинетику ионизации атомов электродного металла и выделение водорода на нем.

Из имеющихся в литературе данных [12] известно, что кадмий относится к группе металлов, поведение которых в условиях саморастворения в кислых растворах существенно зависит от природы аниона электролита. Из полученных нами ранее данных можно сделать вывод, что действие анионов в данном случае обусловлено активированной адсорбцией их на поверхности металла. Как было показано в предыдущей статье [13], в растворах HCl и H_2SO_4 с концентрацией $\leqslant$ 1,0 N, активированная адсорбция анионов сопровождается изменением кинетики только катодной реакции — выделения водорода, в то время как скорость анодной реакции — ионизации атомов кадмия — остается не зависящей от концентрации и природы кислоты. В соответствии с электрохимическим механизмом процесса растворения, наблюдаемая в этом случае зависимость скорости саморастворения и величины стационарного потенциала от природы и концентрации кислоты однозначно определяется соответствующей зависимостью скорости выделения водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в приборе, описанном в предыдущей статье [13]. Для исследования кинетики выделения водорода и ионизации атомов кадмия применялся метод поляризационных кривых. Скорость саморастворения находилась из результатов поляризационных измерений (по положению точки пересечения катодной и анодной кривых) и аналитическим определением количества ионов кадмия, перешедших в раствор в течение определенного промежутка времени пребывания электрода без внешней поляризации. Расхождение между результатами этих измерений во всех случаях не превышало ошибок опыта. Во всех опытах сохранялся следующий порядок измерений: в начале снималась катодная поляризационная кривая, затем ток выключался и определялась величина стационарного потенциала в испытуемом растворе; после этого электрод соединялся с положительным полюсом внешнего источника тока и снималась анодная поляризационная кривая. В каждом опыте измерения проводились дважды, сначала в растворе чистой серной кислоты, а затем в том же растворе, содержавшем добавку галоидной соли. Из сопоставления результатов этих измерений, полученных на одном и том же электроде, делался вывод о величине эффекта, вызываемого добавкой.

Потенциал кадмия измерялся с помощью обычной компенсационной схемы. В качестве электрода сравнения применялась платинированная платиновая жесть в растворе серной кислоты той же концентрации, насыщенном водородом. Для растворов с концентрацией вводимой соли $> 0,1N$ к экспериментальным значениям потенциала вносилась поправка, учитывающая изменение активности ионов водорода.

Опыты проводились со спектрально чистыми образцами кадмия. Метод предварительной очистки электрода и растворов описан в предыдущей статье [13]. Применявшиеся в качестве добавок галоидные соли калия предварительно перекристаллизовывались в дважды дестиллированной воде и прокаливались при температуре 400—500°C. Измерения проводились при постоянной температуре (20±0,1° C).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В табл. 1 приведены значения стационарного потенциала ($\varphi_{ст}$) и скорости саморастворения (v_c) кадмия в 1,0 N растворе H_2SO_4, содержащем различные количества KJ.

Таблица 1

Концентрация добавки в г-экв./л	$\varphi_{ст}$ в V против н.в.э.	v_c в А/см²	Отношение скорости саморастворения в чистой кислоте и в присутствии KX
—	—0,605	$8,0\cdot10^{-7}$	1
KJ 10^{-5}	—0,610	$6,3\cdot10^{-7}$	1,25
KJ $2\cdot10^{-4}$	—0,619	$5,0\cdot10^{-7}$	1,60
KJ $8,3\cdot10^{-3}$	—0,628	$1,0\cdot10^{-7}$	8,0
KJ 0,10	—0,665	$4,0\cdot10^{-8}$	20,0
KJ 0,25	—0,697	$2,5\cdot10^{-7}$	3,2
KJ 1,0	—0,706	$1,7\cdot10^{-6}$	0,47
KBr 0,25	0,627	$1,78\cdot10^{-7}$	4,5
KBr 1,0	0,681	$1,25\cdot10^{-7}$	6,3
KCl 0,25	0,622	$9,5\cdot10^{-7}$	0,84
KCl 1,0	0,667	$6,0\cdot10^{-7}$	1,32

Как видно из табл. 1 и рис. 1, в зависимости от концентрации, последующее повышение содержания KJ в растворе может приводить как к увеличению, так и к уменьшению скорости саморастворения кадмия. Минимальной скорости саморастворения соответствует в данном случае 0,1 N концентрация KJ. В области концентраций, лежащей ниже этого значения, повышение содержания KJ в растворе сопровождается торможением процесса растворения, а в области более высоких концентраций его ускорением.

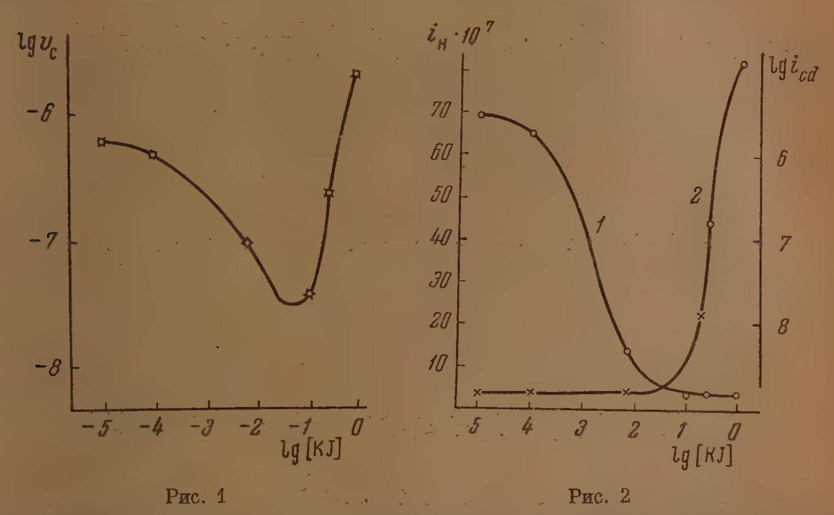


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости самопроизвольного растворения кадмия от концентрации KJ в растворе 1,0 N H_2SO_4 (в логарифмической шкале) v_c — в А / см²

Рис. 2. Зависимость скорости выделения водорода (i_H А / см²) на кадмиевом электроде при постоянном потенциале — 0,70 V (кривая *1*) и логарифма скорости анодного растворения (i_{Cd} А / см²) этого металла (кривая *2*) от логарифма концентрации KJ в растворе 1,0 N H_2SO_4

С повышением содержания KJ величина стационарного потенциала кадмия смещается в сторону отрицательных значений. При содержании KJ меньше 0,1 г-экв/л, десятикратному увеличению концентрации KJ соответствует сдвиг $\varphi_{ст}$ в указанном направлении на 6,3 mV. Переход от 0,1 к 0,25 N концентрации сопровождается скачкообразным сдвигом $\varphi_{ст}$ почти на 100 mV.

Во всех исследованных растворах, так же как в растворах чистых кислот [13], поляризационные (φ — lg i) катодные и анодные кривые сохраняют линейный ход с величиной наклона, равной соответственно 0,06—0,12 и 0,035 *. Повышение концентрации ионов иода в растворе может сопровождаться заметным смещением как катодной, так и анодной кривых в сторону отрицательных значений потенциалов, что соответствует уменьшению скорости выделения водорода и увеличению скорости ионизации атомов кадмия. Из результатов поляризационных измерений можно было определить скорости указанных реакций (при постоянных потенциалах) для растворов с различным содержанием KJ.

Как видно из рис. 2 (кривая *1*), снижение скорости выделения водорода с повышением содержания вводимой добавки наблюдается только

* Катодная поляризация осуществлялась в области плотностей тока, отвечающей положению нижнего линейного участка стационарной кривой, полученной ранее в чистых растворах кислот [13].

в определенной области концентраций KJ, соответствующей сравнительно небольшому содержанию этой соли в растворе. При концентрации, близкой к $10^{-2}N$, скорость выделения водорода достигает определенного значения, остающегося практически постоянным при дальнейшем добавлении KJ.

Увеличение скорости анодной реакции с повышением содержания KJ наблюдается только в области концентраций этой соли, большей $2 \cdot 10^{-3}N$. В области более низких концентраций скорость ионизации атомов кадмия практически не зависит от содержания KJ в растворе (кривая *2*).

Из сопоставления данных табл. 1 и рис. 1 с результатами, приведенными на рис. 2, следует, что первоначальное уменьшение скорости саморастворения полностью обуславливается замедлением реакции выделения водорода, с повышением концентрации ионов иода в растворе, а последующее увеличение v_c — ускорением реакции ионизации атомов кадмия.

В табл. 1 сопоставлены также величины стационарного потенциала и скорости саморастворения кадмия в 1,0 N H_2SO_4 в присутствии различных галоидных солей калия.

Как видно из таблицы, в исследованной области концентраций не только величина, но и знак наблюдаемого изменения скорости саморастворения с повышением содержания галоидной соли в растворе существенно зависит от природы аниона. В то время как повышение содержания KJ с 0,25 до 1,0 N концентрации сопровождается увеличением скорости саморастворения почти в 6,8 раза, изменение в том же интервале концентраций содержания KBr и KCl приводит не к повышению, а к понижению скорости саморастворения соответственно в 1,4 и 1,57 раза. Порядок взаимного расположения анионов по их влиянию на скорость рассматриваемого процесса определяется не только их природой, но и концентрацией. Если судить, например, по уменьшению скорости растворения, вызываемому переходом от раствора чистой кислоты к растворам, содержащим также 1 г-экв/л галоидной соли, то рассматриваемые анионы могут быть расположены в следующий ряд: $Br' > Cl' > J'$. Однако при переходе от чистой кислоты к растворам с 0,25 N концентрацией соли возрастание величины того же эффекта соответствует расположению галоидных ионов в последовательности, отличной от приведенной выше, т. е. $Br' > J' > Cl'$. Из данных можно сделать вывод, что при введении галоидной соли в количестве 0,1 г-экв/л наибольшее торможение процесса должно наблюдаться в случае KJ и наименьшее в случае KCl, что совпадает с порядком взаимного расположения галоидных ионов по их адсорбируемости на ртути.

Величина наблюдаемого изменения скорости растворения кадмия при добавлении одного и того же количества KJ существенно зависит от концентрации H_2SO_4 в исходном растворе.

Таблица 2

Концентрация H_2SO_4 в г-экв/л	Концентрация KJ в г-экв/л	v_c в А/см²	Относительное изменение величины v_c
0,10	—	$3,15 \cdot 10^{-8}$	—
0,10	0,10	$1,09 \cdot 10^{-7}$	+ 3,5
1,00	—	$8,0 \cdot 10^{-7}$	—
1,00	0,10	$4,00 \cdot 10^{-8}$	−20,0
10,00	—	$5,07 \cdot 10^{-7}$	—
10,00	0,10	$3,47 \cdot 10^{-6}$	+ 6,8

Как видно из данных табл. 2, введение 0,1 г-экв/л KJ сопровождается уменьшением скорости саморастворения кадмия в 1,0 N растворе H_2SO_4 почти в 20 раз, в то время как в 0,1 и 10,0 N растворах то же количество KJ вызывает увеличение скорости процесса соответственно в 3,5 и 6,8 раза.

Из анализа результатов поляризационных измерений (рис. 3, 4 и 5) * можно сделать вывод, что наблюдаемое в этом случае различие в величине и знаке эффекта обусловлено неодинаковым изменением кинетики катодной и анодной реакций в растворах с различной концентрацией серной кислоты. Как видно из рис. 3 и 4, добавление 0,1 г-экв. KJ к 0,1 *N* и 1,0 *N* растворам H_2SO_4 сопровождается сравнительно небольшим сдвигом (в сторону отрицательных значений потенциалов) анодной кривой, характеризующей зависимость от потенциала скорости ионизации атомов кадмия. Наблюдаемое в этих растворах изменение скорости саморастворения в результате введения KJ обуславливается в основном изменением кинетики выделения водорода. Однако в то время как в первом растворе (0,1 *N*) имеет место заметное понижение перенапряжения этой реакции, во втором (1,0 *N*) значительное его повышение. Введение того же количества KJ в раствор 10,0 *N* H_2SO_4 (рис. 5) сопровождается не только повышением перенапряжения водорода, как это имеет место в 1,0 *N* растворе, но и еще более существенным снижением перенапряжения анодной реакции, что и обуславливает наблюдаемое в этом случае увеличение скорости саморастворения кадмия.

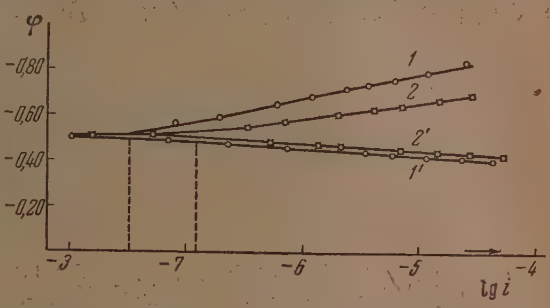


Рис. 3. Катодные (*1* и *2*) и анодные (*1′* и *2′*) поляризационные (φ — lg *i*) кривые в чистом растворе 0,1 *N* H_2SO_4 (кривые *1* и *1′*) и в том же растворе, содержащем одновременно 0,1 г-экв/л KJ

Рис. 4. Катодные (*1* и *2*) и анодные (*1′* и *2′*) поляризационные (φ — lg *i*) кривые в чистом растворе 1,0 *N* H_2SO_4 (кривые *1* и *1′*) и в том же растворе, содержащем одновременно 0,1 г-экв/л KJ

Введение 0,1 г-экв/л KJ в раствор 10,0 *N* H_2SO_4 вызывает заметное изменение не только положения, но и хода анодной поляризационной кривой. Как видно из рис. 5, потенциал анодно поляризованного кадмия в растворе 10,0 *N* H_2SO_4 + + 0,1 *N* KJ в некоторой области плотностей тока, превосходящей ток саморастворения, остается постоянным и практически совпадает со стационарным значением. Такое изменение в ходе поляризационной анодной кривой свидетельствует, что повышение скорости анодной реакции оказалось достаточным для перехода процесса самопроизвольного растворения кадмия из области кинетической в область диффузионную.

Как было показано ранее [14], при рассмотрении поведения свинца в растворах серной кислоты, независимость потенциала от плотности анодного тока возможна в том случае, когда скорость образования и осаждения ионов металла, в отсутствие внешней поляризации, значительно превосходит скорость выделения водорода и, следовательно, скорость само-

* На рис. 3, 4 и 5 φ — потенциал против обратимого водородного электрода в том же растворе.

растворения. При этом условии металл практически должен находиться в равновесии с собственными ионами у его поверхности, концентрацией которых определяется величина стационарного потенциала, а скоростью их диффузии в объем раствора — скорость саморастворения.

Судя по результатам поляризационных измерений, действие других галоидных ионов на кинетику рассматриваемых реакций аналогично действию ионов иода. Однако, в соответствии с меньшей адсорбируемостью ионов брома и хлора, для получения тех же эффектов необходима более высокая концентрация их в растворе. Как видно из рис. 6, введение и последующее повышение содержания KBr в 1,0 *N* растворе H_2SO_4 также сопровождается повышением перенапряжения водорода. При добавлении KBr в количестве 0,25 г-экв/л этот эффект является единственным. Из наблюдаемого в этом случае совпадения точки, соответствующей скорости саморастворения и величине стационарного потенциала, с продолжением анодной кривой, полученной в исходном растворе, можно сделать вывод, что перенапряжение анодной реакции остается неизменным. Уменьшение скорости саморастворения (в 4,5 раза) в результате введения указанного количества KBr полностью обуславливается, таким образом, торможением катодной реакции. Из данных табл. 1 следует, что в случае KJ тот же эффект мог быть достигнут при введении этой соли в количестве, меньшем 0,01 г-экв/л.

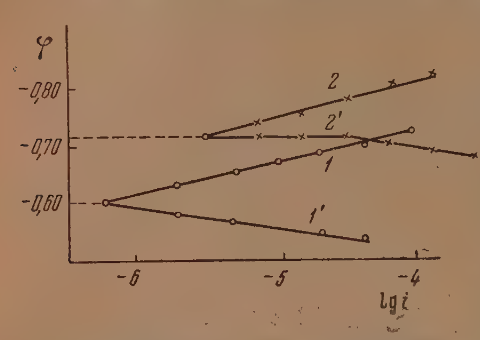


Рис. 5. Катодные (*1* и *2*) и анодные (*1′* и *2′*) поляризационные (φ — lg *i*) кривые в чистом растворе 10,0 *N* H_2SO_4 (кривые *1* и *1′*) и в том же растворе, содержащем одновременно 0,1 г-экв / л KJ

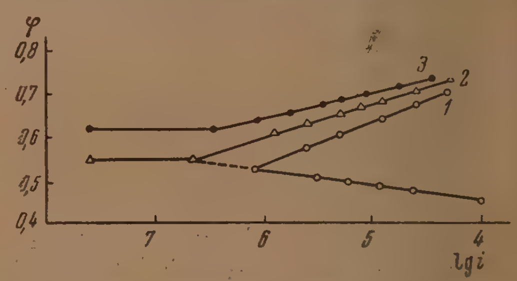


Рис. 6. Поляризационные кривые в растворах 1,0 *N* H_2SO_4 (*1*), 1,0 *N* H_2SO_4 + 0,25 *N* KBr (*2*) и 1,0 *N* H_2SO_4 + 1,0 *N* KBr (*3*)

Переход от раствора чистой серной кислоты к раствору, содержащему KBr в количестве 1,0 г-экв/л, сопровождается не только повышением перенапряжения водорода, но и понижением перенапряжения анодной реакции, что, в конечном счете, и обуславливает не уменьшение, а увеличение скорости саморастворения кадмия.

Из данных рис. 6 можно сделать вывод, что минимальной скорости саморастворения кадмия в растворах 1,0 *N* H_2SO_4 + xKBr соответствует концентрация KBr, лежащая между 0,25 и 1,0 *N*. Таким образом, величина оптимальной концентрации галоидной соли, соответствующая наибольшему торможению процесса саморастворения в растворе серной кислоты постоянной концентрации, оказывается существенно зависящей от природы галоидного иона и имеет тем более низкое значение, чем выше адсорбционная способность последнего. С другой стороны, для данного галоидного иона величина оптимальной концентрации смещается в сторону меньших значений с повышением содержания кислоты в исходном растворе (см. табл. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных и рассмотренных данных следует, что наблюдаемая на опыте зависимость скорости саморастворения и величины стационарного потенциала кадмия в кислых растворах от природы и концентрации аниона электролита может явиться следствием наличия соответствующей зависимости не только для кинетики выделения водорода, но и для кинетики анодной реакции. Величина предельной концентрации галоидной соли, начиная от которой дальнейшее повышение содержания ее в растворе сопровождается изменением перенапряжения анодной реакции, зависит как от природы самой соли, так и от общей концентрации электролита. Повышение адсорбционной способности аниона соли и содержания кислоты в исходном растворе сопровождается уменьшением предельной концентрации.

Очевидно, что действие анионов на кинетику катодной и анодной реакций, протекающих на поверхности кадмия в условиях его саморастворения в растворе кислоты, не связано с устранением или уменьшением запассивированной металлической поверхности адсорбированным кислородом. Судя по данным, имеющимся в литературе, на поверхности кадмия, погруженного в кислый раствор электролита, пассивирующая окисная пленка отсутствует. Известно, что надежным критерием наличия такой пленки может служить чувствительность стационарного потенциала металла к зачистке его поверхности в растворе электролита. Как показали исследования Г. Б. Кларк и Г. В. Акимова [15], зачистка поверхности кадмиевого электрода в растворе 0,10 N HCl не сопровождается заметным изменением величины стационарного потенциала этого металла.

Для понимания механизма рассматриваемого действия анионов существенное значение имеет тот факт что адсорбция анионов на поверхности кадмия, так же как и на поверхности свинца [16], протекает с заметной энергией активации и, следовательно, действующие в этом случае адсорбционные силы имеют химическую природу. Как было показано ранее, при исследовании электрохимического поведения свинцового электрода [17], адсорбционно-химическое взаимодействие анионов раствора с поверхностными атомами металла приводит к изменению состояния границы раздела металл—раствор и строения двойного электрического слоя, возникающего на этой границе. Наблюдаемое при этом изменение перенапряжения выделения водорода является, повидимому, результатом двух эффектов — смещения точки нулевого заряда электродного металла в сторону положительных значений потенциалов и изменения каталитических свойств металлической поверхности по отношению к этой реакции. Первый из этих эффектов неизбежно должен сопровождаться повышением поверхностной концентрации ионов водорода и, следовательно, снижением перенапряжения их разряда, а второй, судя по полученным данным, его повышением.

Из наблюдаемой на опыте зависимости положения анодной поляризационной кривой от анионного состава раствора следует, что выход положительных ионов из металлической решетки в раствор может заметно облегчаться адсорбционно-химическим взаимодействием присутствующих в растворе анионов с поверхностными атомами металла. Очевидно, что активированная адсорбция анионов на поверхности металла может приводить, в определенных условиях, к заметному снижению потенциального барьера, который ион металла вынужден преодолевать при переходе из металлической фазы в раствор. Физически это, вероятно, должно означать, что замена у поверхности растворяющегося металла молекул воды специфически адсорбированными анионами сопровождается в этих случаях увеличением перекрывания силовых полей, действующих на ион металла со стороны металлической решетки и раствора. Учитывая химическую природу сил, обуславливающих адсорбцию, образование связи поверхност-

ных атомов металла с анионами можно рассматривать как начало образования соответствующей соли. При этом условии поверхностный атом металла должен оказываться включенным в электронную атмосферу аниона, что естественно должно приводить к ослаблению его связи с соседними атомами металлической решетки и облегчить переход из последней в раствор в виде комплекса с адсорбированными анионами.

Механизм растворения металла в этом случае можно представить в виде двух последовательных реакций, которые применительно к кадмию в растворе, содержащем ионы иода, можно записать:

$$\mathrm{Cd} + n\mathrm{J}^- \rightarrow \mathrm{CdJ}_n^{-n}, \qquad (1)$$

$$\mathrm{CdJ}_n^{-n} \rightarrow \mathrm{CdJ}_n^{-(n-2)} + 2e^-. \qquad (2)$$

Первая из этих реакций соответствует активированной адсорбции анионов на поверхности металла с образованием поверхностного комплекса. Вторая реакция, по своей зависимости от потенциала, судя по полученным данным, не отличается от других электрохимических реакций и, следовательно, ее скорость (F_1) может быть выражена уравнением

$$F_1 = k\exp\left[-\frac{(W^* - \alpha_1\varphi F)}{RT}\right]. \qquad (3)$$

В соответствии с опытом сдвиг потенциала в сторону положительных значений должен сопровождаться уменьшением энергии активации и, следовательно, увеличением скорости реакции.

Величина W^* в рассматриваемом случае должна зависеть как от природы электродного металла, так и от природы аниона. В общем виде эта зависимость может быть представлена уравнением:

$$W^* = W_0 - \alpha_2 q_{\text{адс}}, \qquad (4)$$

где $q_{\text{адс}}$ — энергия адсорбционно-химического взаимодействия анионов с металлом и α_2 — постоянная. Учитывая (4), уравнение (3) может быть записано в следующем виде:

$$F_1 = k\exp\left[-\frac{(W_0 - \alpha_2 q_{\text{адс}} - \alpha_1\varphi F)}{RT}\right]. \qquad (5)$$

или для постоянного потенциала электрода:

$$F_1 = k\exp\left[-\frac{(W_0 - \alpha_2 q_{\text{адс}})}{RT}\right]. \qquad (6)$$

Увеличение адсорбционной способности аниона должно сопровождаться уменьшением энергии активации, т. е. снижением перенапряжения анодной реакции.

Судя по данным, полученным в работе [18], понижение перенапряжения анодной реакции может так же вызываться адсорбцией на поверхности металла ионов гидроксила. Авторами этой работы было показано, что при одинаковом потенциале электрода скорость анодной реакции на железе в растворах щелочей, идущая с образованием в качестве первоначального продукта $\mathrm{HFeO_2}$, примерно в миллион раз превышает скорость ионизации атомов железа в кислых растворах.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние добавок галоидных солей на электрохимическое поведение кадмия (скорость саморастворения, величину стационарного потенциала, кинетику катодной и анодной реакций) в растворах серной кислоты.

2. Установлено, что в зависимости от концентрации, последующее увеличение содержания галоидной соли в растворе может вызывать как уменьшение, так и увеличение скорости самопроизвольного растворения этого металла.

3. Величина оптимальной концентрации галоидной соли, соответствующая максимальному торможению процесса растворения, зависит как от природы галоидного аниона, так и от концентрации кислоты в исходном растворе. Увеличение содержания кислоты и переход в ряду Cl, Br и J сопровождается уменьшением величины оптимальной концентрации.

4. Показано, что наблюдаемая зависимость скорости саморастворения и величины стационарного потенциала кадмия от природы и концентрации добавляемой соли является следствием соответствующей зависимости кинетики выделения водорода и анодного растворения этого металла.

5. Предложен механизм анодной реакции в присутствии на поверхности растворяющегося металла специфически адсорбированных анионов. Сделан вывод, что переходу атомов металла в ионное состояние предшествует в этом случае образование поверхностного комплекса, приводящее к уменьшению энергии активации анодной реакции.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
3. I. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. M. V. Centnerswer, Zs. phys. Chem., 131, 214, 1928; M. V. Centnerswer u. W. Sablocki, Zs. phys. Chem., 122, 455, 1926.
2. В. В. Скорчеллетти и А. И. Шултин, Химическая коррозия металлов, ГОНТИ, 1934.
3. Н. А. Изгарышев и В. М. Иорданский, ЖРФХО, 60, 113, 1928.
4. M. Centnerswer, Zs. f. Elektrochem., 35, 695, 1929.
5. Н. А. Изгарышев и А. Д. Обручева, Сборник работ по чистой и прикладной химии, Труды Химического института им. Л. Я. Карпова, № 1, 1923, стр. 23.
6. Н. А. Изгарышев и Шапиро, Zs. phys. Chem., 128, 230, 1927; 131, 942, 1929; 140, 223, 1929.
7. Г. В. Акимов и Е. Н. Палеолог, Исследования по коррозии металлов, Труды Института физ. химии, вып. 2, Изд-во АН СССР, 1951, стр. 22.
8. S. C. Britton, a. U. R. Evans, Journ. Chem. Soc., 1781, 1930.
9. Ostwald, Koll. Z., 43, 276, 1927.
10. Б. В. Эршлер, Труды второй конференции по коррозии металлов, т. 2, Изд-во АН СССР, 1943, стр 52.
11. Л. В. Ванюкова и Б. Н. Кабанов, ДАН, 59, 917, 1948.
12. М. Центнершвер, Труды юбилейного Менделеевского съезда, 2, 241, 1937.
13. Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Журн. физ. химии, 27, 1344, 1953.
14. Я. М. Колотыркин и Н. Я. Бунэ, Журн. физ. химии, 21, 381, 1947.
15. Г. Б. Кларк и Г. В. Акимов, Труды второй конференции по коррозии металлов, 2, Изд-во АН СССР, 1943, стр. 33.
16. Н. Я. Бунэ и Я. М. Колотыркин, ДАН, 100, 295, 1955.
17. Я. М. Колотыркин и Н. Я. Бунэ, Журн. физ. химии, 29, 435, 1955.
18. Б. Н. Кабанов и Д. И. Лейкис, ДАН, 58, 1685, 1947.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ ОТ СКОРОСТИ НАГРЕВАНИЯ И СВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ С ЭНЕРГИЕЙ АКТИВАЦИИ

Г. М. Бартенев и И. А. Лукьянов

Обычно принято под аморфными веществами понимать вещества, находящиеся ниже термодинамической температуры кристаллизации в жидком, стеклообразном или высокоэластическом состоянии неопределенно длительный промежуток времени.

Процесс охлаждения аморфных веществ обычно сопровождается переохлаждением и заканчивается отвердеванием вещества ниже температуры стеклования. Полученные таким образом твердые аморфные вещества представляют собой низко- и высокомолекулярные стекла.

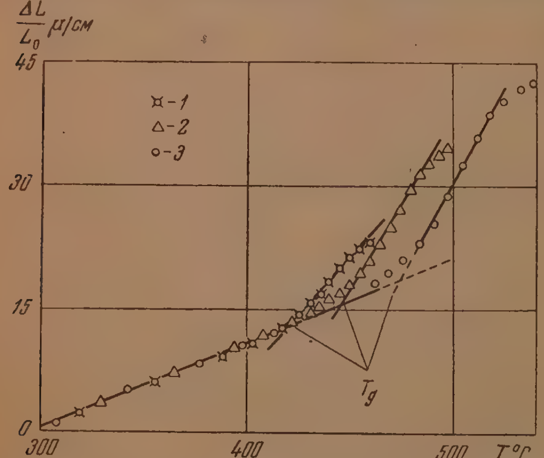


Рис. 1. Кривые теплого расширения свинцово-силикатного стекла (№ 1) при скоростях нагревания *1*—0,23; *2*—5,15; *3*—31,6 град / мин

Как известно, аморфное состояние является метастабильным. Переход веществ из метастабильного аморфного состояния в кристаллическое является мало вероятным событием, так как частицы вещества в процессе перегруппировки должны преодолеть значительные энергетические барьеры (обусловленные молекулярной структурой аморфных веществ) при относительно малых энергиях теплового движения частиц.

Переход аморфных веществ из жидкого (вязкотекучего) или высокоэластического состояния в твердое (стеклообразное) происходит в некотором узком интервале температур, называемом аномальным интервалом или областью стеклования. При этом переходе функции состояния (энергия, теплосодержание, энтропия, объем) и некоторые кинетические свойства (вязкость, электрическое сопротивление) испытывают аномальные изменения температурного хода, а их производные (теплоемкость, коэффициент расширения, деформация, диэлектрическая проницаемость и др.) испытывают более или менее резкий скачок.

В качестве примера на рис. 1 приведены температурные зависимости линейного расширения стекла, характеризующие в то же время и температурную зависимость объема тела при различных скоростях нагревания. Из рисунка следует, что кривые теплового расширения стекла при некоторой температуре испытывают перелом, что соответствует скачкообразному изменению коэффициента расширения.

Нет необходимости подробно излагать сущность явления стеклования. Этот вопрос обсуждался в ряде работ [1—19].

Здесь мы лишь напомним основные экспериментальные факты и сформулируем основные определения и положения, установленные в этих работах.

Установлено, во-первых, что температура стеклования зависит от скорости нагревания, частоты деформации, частоты электрического поля, т. е. от временного режима воздействия на материал [7—23]; во-вторых, что в аномальном интервале показатель преломления, объем, вязкость, теплоемкость и другие физические свойства сильно зависят от времени выдержки аморфного вещества при заданной температуре [24—30].

Эти экспериментальные факты привели к выводу, что процесс перехода простых и полимерных аморфных веществ в стеклообразное (твердое) состояние объясняется релаксационным характером физических процессов, протекающих в этих веществах. Экспериментально наблюдаемая зависимость физических свойств от временного режима воздействия и временные эффекты в аномальном интервале опровергают все еще разделяемое некоторыми зарубежными исследователями представление о процессе стеклования как о фазовом переходе второго рода.

Молекулярно-кинетические представления о процессе стеклования основываются на следующих положениях.

Каждой температуре (и давлению) соответствует определенная равновесная структура аморфного вещества, характеризуемая ближним порядком. При высоких температурах перегруппировки частиц протекают настолько быстро, что равновесная структура жидкости успевает устанавливаться вслед за изменением температуры. С понижением температуры время установления равновесной конфигурации частиц возрастает, и при низких температурах значительно превышает время эксперимента или характерное время периодического воздействия на материал. Вследствие этого, начиная с некоторой температуры, структура фиксируется и с дальнейшим понижением температуры не изменяется.

Таким образом, процесс стеклования есть переход от равновесной к неравновесной структуре аморфного вещества при данном временном режиме испытания.

При нагревании стекол наблюдается обратный процесс: переход из твердого состояния в вязкотекучее или, в случае высокополимерных веществ, в высокоэластическое состояние. Аномальный интервал в этом случае называется областью размягчения.

Различные определения температуры стеклования сводятся к следующим двум:

1. Температура стеклования есть нижний предел интервала размягчения, в котором происходит переход от закономерности твердого к закономерности жидкого состояния (П. П. Кобеко). Под температурой стеклования (застеклования) следует понимать температуру, ниже которой равновесие в ближнем порядке не успевает устанавливаться, вследствие чего структура застеклованного состояния при дальнейшем понижении температуры остается фиксированной, а уменьшение объема происходит за счет изменений средних расстояний между частицами, как в кристаллических телах (А. П. Александров). Определенная таким образом температура характеризует практически полную потерю вязкотекучих (или эластических) свойств и является условной величиной, так как зависит от чувствительности прибора и точности измерений.

2. Температура стеклования есть температура, при которой физические свойства вещества в процессе перехода в стеклообразное состояние изменяются с температурой наиболее резко. На кривых расширения эта температура соответствует точке перелома температурного хода расширения, а для свойств, изменяющихся с температурой по кривой, образующей перегиб, соответствует точке перегиба. Определенная таким образом температура стеклования не зависит от чувствительности прибора и масштаба измерений физического свойства.

Температуру, определенную первым способом, в дальнейшем будем называть условной температурой стеклования и обозначать T_g', а температуру, определенную вторым способом, будем называть физической температурой стеклования и обозначать T_g. В дальнейшем под температурой стеклования, если это не оговорено, будет пониматься температура стеклования, определенная вторым способом. Здесь лишь отметим, что физическая температура стеклования всегда выше условной. Условная же температура стеклования для силикатных и других низкомолекулярных стекол практически совпадает или близка к температуре хрупкости $T_{хр}$*, тогда как для полимерных стекол [21] она лежит значительно выше температуры хрупкости.

К настоящему времени проведен ряд работ [7, 15—19, 22, 23], в которых изучалось смещение температуры стеклования с изменением частоты деформирующей силы при исследовании механических свойств полимеров, с изменением частоты переменного электрического поля при исследовании аморфных диэлектриков, а также с изменением скорости нагревания и охлаждения при исследовании тепловых свойств аморфных веществ.

Эти исследования проводились с отдельными веществами. Систематического же исследования на большом классе веществ с охватом широкого диапазона температур перехода не было.

* Тамман под температурой стеклования понимал температуру хрупкости [3].

Между тем, изучение зависимости температуры стеклования от временного режима воздействия имеет как научное, так и практическое значение. С научной точки зрения важно установить связь между температурой стеклования и молекулярными характеристиками аморфных веществ, например с величиной молекулярного энергетического барьера (энергии активации). Практическая необходимость подобных исследований состоит в том, что они направлены на решение многих технологических производственных задач, встречающихся при отжиге и закалке стекла, при формовании пластмасс и техническом использовании резин при низких температурах.

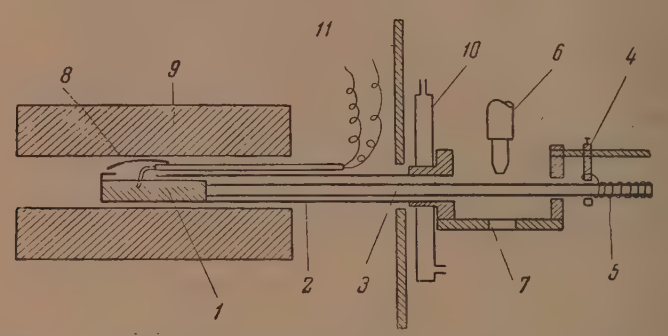


Рис. 2. Принципиальная схема дилатометра: *1* — образец, *2* — трубка дилатометра, *3* — стержень дилатометра, *4* — держатель пружины, *5* — пружина дилатометра, *6* — микроскоп, *7* — столик микроскопа, *8* — термопара, *9* — печь, *10* — теплоизолирующий холодильник, *11* — теплоизолирующий экран

Исследование зависимости температуры стеклования от скорости нагревания, проведенное на одном стекле [18], показало, что при изменении скорости нагревания на один порядок величины температура стеклования смещается на 20—30°, что существенно при определении режимов отжига и закалки *. Знание зависимости температуры стеклования от временного режима теплового воздействия необходимо также при определении режима формовки пластиков, при определении морозостойкости резиновых прокладок и в других практических случаях.

Учитывая недостаточность имеющихся исследований по зависимости температуры стеклования от режима воздействия на материал и практическую значимость их, нами была поставлена в настоящем исследовании задача — изучить зависимость температуры стеклования от скорости нагревания для широкого набора аморфных веществ и выяснить общие закономерности процесса стеклования. Для этой цели было выбрано несколько типов силикатных стекол, пластиков и других веществ с тем, чтобы обеспечить широкий набор температур перехода.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Зависимость температуры стеклования аморфных веществ от скорости нагревания изучалась методом теплового линейного расширения. Методика измерения линейного расширения позволяет значительно варьировать скорости нагревания и тем самым способствует более широкому обследованию явления.

В качестве прибора (рис. 2) служил дилатометр системы Института стекла [31, [32] с некоторыми конструктивными изменениями, позволившими широко варьировать скорость нагревания (0,2—50 град/мин) и силу давления кварцевого стержня дилатометра на образец.

---

* Известно, что при отжиге и закалке силикатных стекол скорость изменения температуры отличается на несколько порядков, что дает различие в температурах стеклования, составляющее 50—100°.

Образцы в виде круглых стержней диаметром 4 мм и длиной 50 мм помещались в средней части трубчатой электрической печи прибора, имеющей длину 500 мм. Температура вдоль образца была одинаковой с точностью до одного градуса. При максимальных скоростях нагревания разность температур на поверхности и на оси образца составляла 2°, тогда как при стандартной скорости 3 град/мин эта разность составляла 0,1°.

Температура образца измерялась хромель-алюмелевой термопарой, спай которой помещался в углубление, высверленное в средней части образца. Ошибки при измерении температуры составляли 0,5° для полимеров и 1° для силикатных стекол. Точность отсчета удлинения образца при расширении составляла величину 1—2 микрона.

Температура стеклования определялась пересечением прямолинейных участков кривой расширения, как это показано на рис. 1 для силикатного стекла и на рис. 3 для эбонита.

Во время измерений образец прижимался к плоскому дну кварцевой трубки (рис. 2) пружиной с силой 0,1 кГ/см². В стеклообразном состоянии сила давления пружины на образец не влияет на расширение материала. Однако выше температуры стеклования, когда образец переходит в размягченное состояние, вопрос о влиянии давления пружины на ход теплового расширения требовал отдельного изучения.

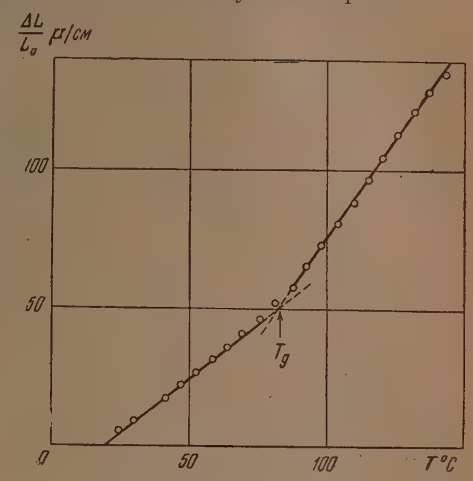


Рис. 3. Кривая теплового расширения эбонита

Опыты, проведенные со свинцово-силикатным стеклом и эбонитом при давлениях на образец от 0 до 2 кГ/см², показали: а) температура стеклования T_g в пределах ошибок измерений не зависит от величины давления; б) с увеличением давления в указанных пределах несколько снижается температура текучести T_f, определенная как температура, при которой образец под действием пружины начинает сокращаться; в) коэффициент линейного расширения в некоторой температурной области выше T_g не зависит от величины давления. Из этих результатов следует, что при малых давлениях на образец в некоторой температурной области выше T_g, но ниже T_f материал не испытывает заметного вязкого течения.

Существенное влияние на вид кривой расширения оказывает предварительная тепловая обработка образца (закалка, отжиг и т. д.).

Данные, приведенные на рис. 4, иллюстрируют влияние тепловой предыстории образца на примере борного ангидрида. Первая кривая соответствует тепловому расширению закаленного образца, вторая кривая изображает ход теплового сокращения образца при последующем медленном охлаждении, не вызывающем закалку образца. Третья кривая соответствует тепловому расширению тщательно отожженного образца.

Закаленный образец был получен охлаждением от высоких температур со скоростью примерно 100 град/мин, тогда как скорости нагревания и охлаждения в указанных выше опытах (рис. 4) составляли 3 град/мин. Из данных, приведенных на рис. 4, видно, что закаленный образец при медленном нагревании в температурной области 200—250° сокращается, находясь еще в стеклообразном состоянии. Это явление известно и связано с релаксацией структуры закаленного образца и приближением ее к равновесному состоянию в области температур, лежащих ниже температуры стеклования при быстром охлаждении (закалке).

Таким образом, вследствие искажения хода кривой теплового расширения, определение температур стеклования при различных скоростях нагревания на закаленном образце невозможно. Из сказанного следует необходимость самого тщательного отжига образцов перед их испытанием.

В наших опытах температура отжига для всех веществ была на 10—

15° ниже температуры стеклования, соответствующей самой малой скорости нагревания в опытах (0,2 град/мин.) При температуре отжига образцы выдерживались от 5 до 15 часов, а затем медленно со скоростью 0,1—0,5 град/мин охлаждались. Медленное охлаждение образцов силикатных стекол производилось в интервале 50—100°. Охлаждение образцов из высокомолекулярных веществ производилось медленно вплоть до комнатной температуры. Такой режим отжига обеспечивал хорошую релаксацию структуры и не приводил к возникновению остаточных напряжений при охлаждении.

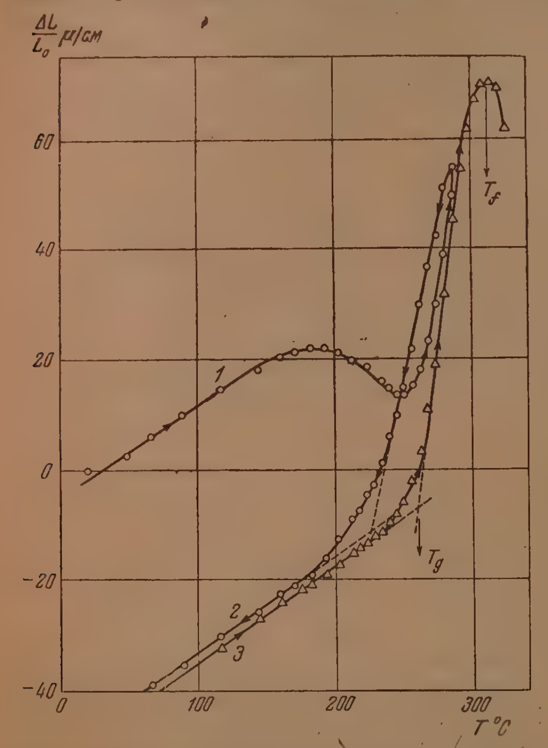


Рис. 4. Кривые теплового расширения и сокращения борного ангидрида при скорости 3 град/мин: *1* и *2* — кривые расширения закаленного образца и последующего сокращения; *3* — кривая расширения отожженного образца

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ОТ СКОРОСТИ НАГРЕВАНИЯ

Для исследования зависимости температуры стеклования аморфных веществ от скорости нагревания были выбраны канифоль, три полимерных стекла, борный ангидрид и пять промышленных силикатных стекол — всего 10 веществ с охватом температур перехода от 30° до 750° С. В табл. 1 дается перечень веществ и приводятся температуры стеклования $T_g^{ст}$ при стандартной скорости нагревания 3 град/мин, принятой в технологии стекла.

Как видно из рис. 1, температура стеклования свинцово-силикатного стекла № 1 с увеличением скорости нагревания перемещается в сторону высоких температур. При увеличении скорости нагревания в 250 раз температура стеклования возрастает примерно на 50°. Для всех других веществ была получена аналогичная закономерность.

В работе [18] уже обсуждалась зависимость температуры стеклования силикатных стекол от скорости нагревания. В этой работе, исходя из молекулярно-кинетических представлений и пользуясь: 1) известной формулой для τ — времени пребывания частицы (атома или молекулы) в равновесном состоянии

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (1)$$

где U — энергия активации, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана и $\tau_0 \cong 10^{-12}$ сек; 2) соотношением $\tau w = \text{const}$, предположительно справедливым при любой температуре стеклования данного вещества, где w — скорость нагревания, была получена следующая связь

между температурой стеклования и скоростью нагревания

$$\frac{1}{T_g} = C_1 - C_2 \lg w, \quad (2)$$

где C_1 и C_2 являются константами, если в стеклообразном состоянии энергия активации постоянна или линейно изменяется с увеличением температуры по закону

$$U = U_0 - aT, \quad (3)$$

где U_0 — энергия активации, экстраполированная на абсолютный нуль, a — постоянная (не зависящая от скорости нагревания). В случае линейной зависимости (3) константа $C_2 = 2{,}3\, k/U_0$.

Формула (2) была подтверждена опытным путем на одном стекле [18], причем в исследуемом интервале скоростей C_1 и C_2 не меняли своих значений.

Результаты наших измерений для всех веществ, кроме эбонита, почти совпадающего с полиметилметакрилатом, представлены на рис. 5. Для всех веществ в интервале скоростей от 0,003 до 1 град/сек (от 0,2 до 50 град/мин) имеет место примерно линейная зависимость между обратной температурой стеклования и логарифмом скорости нагревания в согласии с формулой (2).

Между константами C_1 и C_2 различных веществ (табл. 1) существует связь (рис. 6), выражаемая соотношением $C_2 = 0{,}031\, C_1$. В связи с этим формулу (2) можно упростить и записать

$$\frac{1}{T_g} = C_1 (1 - 0{,}031 \lg w), \quad (4)$$

где скорость нагревания w выражается в град/сек. Практическая ценность этой формулы состоит в том, что в нее входит только одна постоянная, зависящая от природы и структуры аморфного вещества. Ее легко можно определить измерением T_g при одной произвольно выбранной скорости нагревания, в частности при стандартной скорости 3 град/мин (0,05 град/сек).

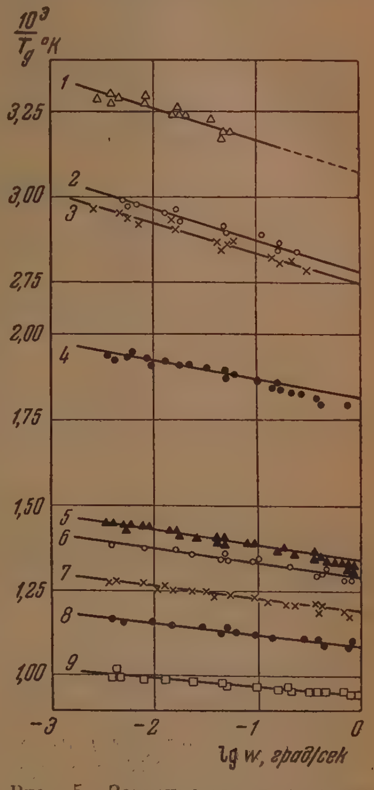


Рис. 5. Зависимость температуры стеклования различных веществ от скорости нагревания в координатах $\frac{1}{T_g}$, $\lg w$: 1 — канифоль, 2 — полистирол, 3 — полиметилметакрилат, 4 — борный ангидрид, 5 — 9 — силикатные стекла

Из формулы (4) следует, что при изменении скорости на один порядок температура стеклования смещается на величину

$$\Delta T_g \simeq 0{,}030\ T_g^{\text{ст}}, \quad (5)$$

где $T_g^{\text{ст}}$ означает температуру стеклования при стандартной скорости нагревания.

Подсчет смещения температуры стеклования по этой формуле совпадает с данными, приведенными в литературе. Например, при изменении скорости нагревания силикатного стекла в 10 раз смещение [18] состав-

ляет 20—30°. Формула (4) дает при $T_g^{ст} = 800°$ К величину 24°. Таким образом формула (4) позволяет быстро производить оценку влияния изменения режима нагревания на температуру перехода.

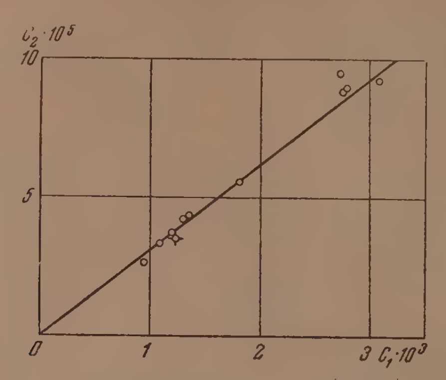


Рис. 6. Связь между константами C_2 и C_1 по данным табл. 1 и работы [18]

Таблица 1

Вещество	$T_g^{ст}$ °K	$\beta \cdot 10^6$ 1/град	$C_1 \cdot 10^3$* 1/град	$C_2 \cdot 10^5$ 1/град	C_2/C_1	U_0 ккал/моль
Канифоль	313	77	3,08	9,3	0,030	49
Полистирол	345	74	2,78	9,0	0,032	50
Полиметилметакрилат . .	349	85	2,75	8,9	0,032	51
Эбонит	349	70	2,72	9,6	0,035	47
Борный ангидрид	534	15,5	1,81	5,6	0,031	81
Свинцово-силикатное стекло № 1	714	11,0	1,34	4,28	0,032	106
Свинцово-силикатное стекло № 2	744	9,0	1,29	4,24	0,033	107
Щелочно-силикатное стекло № 3	809	11,5	1,19	3,60	0,030	126
Щелочно-силикатное стекло № 4	855	11,0	1,086	3,33	0,031	136
Алюмо-силикатное стекло № 5	1025	6,5	0,940	2,67	0,028	170

* Численные значения этой постоянной приведены для скорости нагревания w выраженной в град/сек.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ОТ ЧАСТОТЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ЧАСТОТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

В работах [7, 20] установлено, что при увеличении частоты периодической деформации полимеров температурная кривая деформации, образующая перегиб, смещается в сторону высоких температур.

В работе [15], исходя из механической модели каучука, предложенной А. П. Александровым, было показано, что между температурой стеклования и частотой деформации существует соотношение, аналогичное формуле (2):

$$\frac{1}{T_g} = B_1 - B_2 \lg \omega, \qquad (6)$$

где ω — круговая частота, B_1 и B_2 — константы, причем при наличии линейной связи в стеклообразном состоянии между энергией активации и температурой константа $B_2 = 2{,}3\ k/U_0$.

Проверка этой формулы по экспериментальным данным А. П. Александрова и Ю. С. Лазуркина, а также В. А. Каргина и Ю. М. Малинского, произведенная в работе [15], показала для каучуков и полистирола хорошее согласие с опытом. Значения констант, определенных согласно этим данным, приведены в табл. 2. В этой таблице приведены также: температура стеклования при частоте $\omega = 1$ радиан/сек и температура стеклования, полученная для этих веществ методом теплового расширения при стандартной скорости.

Таблица 2

Вещество	$(B_1 \cdot 10^3)$* град$^{-1}$	$B_2 \cdot 10^5$ град$^{-1}$	B_2/B_1	U_0 ккал/моль	T_g °K при $\omega = 1$ радиан/сек	$T_g^{ст}$ °K по тепловому расширению
Полистирол	2,53	7,0	0,028	65,0	396	345
Хлоропрен	4,19	12,0	0,029	38,0	239	235
Натуральный каучук	4,38	12,7	0,029	35,8	228	200

* Численные значения этой постоянной приведены для круговой частоты, выраженной в радиан/сек.

Из табл. 2 следует, что средняя величина отношения констант равна 0,029. Поэтому формулу (6) можно упростить

$$\frac{1}{T_g} = B_1 (1 - 0{,}029 \ \lg \omega), \tag{7}$$

где ω выражена в единицах круговой частоты радиан/сек, а численное значение константы B_1 видно из табл. 2. При выборе других единиц измерения частоты величина константы B_1 изменяется, а величина константы B_2 остается неизменной.

Из формулы (7) следует, что смещение температуры стеклования при изменении частоты деформации на один порядок равно: $\Delta T_g \simeq 0{,}029 T_g$, где T_g соответствует частоте $\omega = 1$ радиан/сек. Это соотношение находится в соответствии с данными [20], согласно которым при изменении частоты деформации каучука в 10 раз смещение температуры стеклования составляет 5—7°. Рассчитанное значение при $T_g = 225°$ K (при $\omega = 1$) равно 7°. Полученное соотношение применимо также для оценки смещения температуры стеклования при изменении на порядок величины скорости деформации. Например, согласно [21], при уменьшении скорости растяжения полиметилметакрилата в 10 раз температура стеклования снижается на 10—13°, тогда как рассчитанное значение при $T_g \simeq 400°$ K равно 12°.

Исследования диэлектрических потерь полимеров [22, 23] показывают, что максимум потерь при увеличении частоты электрического поля смещается в сторону высоких температур.

Если температуру, соответствующую максимуму потерь при данной частоте, обозначить через T_g, то согласно [22] существует следующая зависимость

$$\frac{1}{T_g} = D_1 - D_2 \lg f, \tag{8}$$

где f — частота электрического поля в герцах. Численные значения констант для поли-орто-хлорстирола [22] равны $D_1 = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ и $D_2 = 4{,}15 \cdot 10^{-5}$, а отношение D_2/D_1 равно 0,021.

Итак, для различных физических процессов зависимость температуры стеклования от режима воздействия имеет один и тот же математический вид.

О СВЯЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ С ЭНЕРГИЕЙ АКТИВАЦИИ

Если энергия активации не линейно зависит от температуры, то в формуле (2): $C_1 = \mathrm{const}/U\ (T_g)$ и $C_2 = 2{,}3\ k/U\ (T_g)$. В этом случае константы сами зависят от температуры стеклования, а формула (2) графически изображается кривой, тангенс угла наклона касательной к которой равен

$$\operatorname{tg}\alpha = d\left(\frac{1}{T_g}\right) / d(\lg w) = -2{,}3\ k \Big/ \left\{U(T_g) - T_g \frac{dU(T_g)}{dT_g}\right\}. \tag{9}$$

Но, как показывает опыт, зависимость (2) в исследуемом интервале для большинства веществ практически изображается прямой. Поэтому ($-\operatorname{tg}\alpha$), определяемый соотношением (9), должен быть равен постоянной величине C_2. Решая при этих условиях линейное дифференциальное уравнение (9), получим линейную зависимость энергии активации от температуры стеклования

$$U = U_0 - aT_g, \tag{10}$$

совпадающую с (3) при $T = T_g$, где a — постоянная интегрирования, а постоянная U_0 может быть определена из экспериментальных данных по формуле $U_0 = 2{,}3\ k/C_2$. Численные значения U_0, рассчитанные по этой формуле, приведены в табл. 1.

Небольшие отклонения от линейной зависимости (рис. 5) при больших скоростях нагревания в сторону высоких температур для борного ангидрида и свинцово-силикатного стекла (№ 1) говорят о том, что в этой температурной области энергия активации уменьшается с температурой по кривой с положительной кривизной. Для алюмосиликатного стекла (№ 5) при больших скоростях нагревания экспериментальные точки отклоняются к низким температурам, что соответствует уменьшению энергии активации по кривой с отрицательной кривизной.

Линейные зависимости (3) или (10) приближенно соблюдаются в довольно широкой области температур стеклообразного состояния и неоднократно принимались другими исследователями. Строго говоря, линейная зависимость применима в температурной области, в которой можно считать коэффициент расширения постоянной величиной *. Поэтому ее нельзя распространять до абсолютного нуля, вблизи которого коэффициент расширения равен нулю. Следовательно, U_0 является экстраполяционным значением энергии активации при абсолютном нуле.

В аномальной области коэффициент расширения претерпевает резкое изменение. Поэтому и энергия активации в этой температурной области будет резко падать, отклоняясь от линейного закона (рис. 7). Это отклонение будет при тем более высоких температурах, чем больше скорость нагревания. В вязкотекучем состоянии энергия активации не зависит от скорости нагревания и изменяется по нелинейному закону.

---

* Коэффициент линейного расширения в стеклообразном состоянии не зависит от скорости нагревания (см. рис. 1) и может быть принят постоянным в широкой температурной области. Вследствие этого и постоянная a в формуле (3) не зависит от скорости нагревания.

Точка перелома на температурных кривых энергии активации (рис. 7) соответствует температурам стеклования при различных скоростях нагревания. Участки кривой, где происходит переход от линейной к нелинейной (равновесной) температурной зависимости, соответствуют области размягчения, перемещающейся с увеличением скорости нагревания в сторону высоких температур. При больших скоростях нагревания переход происходит при наличии большего скачка от энергии активации стеклообразного к энергии активации вязкотекучего состояния; поэтому при больших скоростях наклон аномального участка кривой будет более крутым, чем при малых скоростях нагревания *.

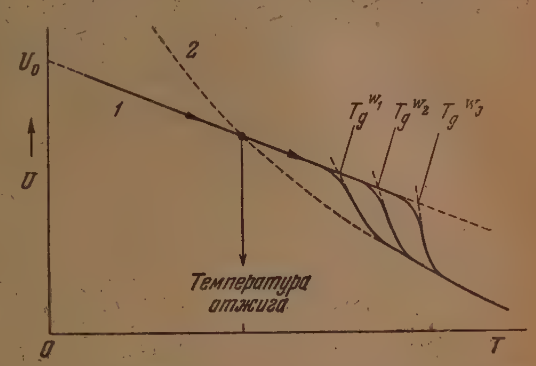


Рис. 7. Схематическое изображение: *1* — зависимости энергии активации стеклообразного аморфного вещества от температуры при нагревании с различными скоростями $w_1 < w_2 < w_3$; *2* — зависимости равновесной энергии активации аморфного вещества от температуры

Из общих соображений следует, что между температурой стеклования и энергией активации должна существовать связь.

Чем больше силы взаимодействия, тем более прочно закреплены в своих местах частицы и тем менее вероятны их переходы из одного равновесного положения в другое и тем больше время перескока, определяемое формулой (1). Предполагая, что при заданном режиме нагревания, например, стандартном, температурам стеклования различных аморфных веществ соответствует одно и то же время τ **, получим согласно формуле (1), что отношение U/kT_g должно быть постоянной величиной для всех веществ. Отсюда следует, что веществам с высокой температурой стеклования должна соответствовать бо́льшая энергия активации.

Известно, что для силикатных стекол вязкость при температуре $T_g^{\text{ст}}$ примерно равна 10^{13} пуаз. Этому значению вязкости, по П. П. Кобеко [19], соответствует максвелловское время релаксации, равное примерно 30 мин. С другой стороны, по Я. И. Френкелю [33], время пребывания частицы в равновесном положении τ, определяемое формулой (1), на порядок величины меньше максвелловского времени релаксации. Следовательно, при стандартной температуре стеклования $T_g^{\text{ст}}$ можно принять, что $\tau \cong 10^2$ сек. Учитывая, что $\tau_0 \cong 10^{-12}$ сек., получим из формулы (1), что $U = CT_g^{\text{ст}}$, где $C = 64$ кал / моль·град. Постоянная C не зависит от природы аморфного вещества вследствие допущения, что время τ при $T = T_g$ имеет одно и то же значение для всех веществ.

Полученный результат приводит $U/kT_g^{\text{ст}} = 32$ *** для всех аморфных веществ. Следовательно, температура стеклования $T_g^{\text{ст}}$ есть та температура, при которой энергия теплового движения kT примерно в 30 раз меньше энергии активации (высоты энергетического барьера).

---

* Что находится в соответствии с тем, что температурный ход коэффициента расширения выше температуры стеклования зависит от скорости нагревания (см. рис. 1).

** Это предположение находится в согласии с релаксационными представлениями о стекловании и может служить в соответствии с этими представлениями в качестве одного из определений температуры стеклования.

*** Если U выражена в кал/моль, то постоянную Больцмана необходимо заменить универсальной газовой постоянной R, равной 1,97 кал/моль·град.

Аналогичное правило имеет место и для энергии активации U_0. Из табл. 1 и 2 и рис. 8 следует наличие (с некоторым разбросом данных по отдельным веществам) вполне определенной связи между нулевой энергией активации U_0 и стандартной температурой стеклования, определяемой по кривой расширения. Прямая, вычерченная на рис. 8, соответствует:

$$U_0 = C_0 T_g^{\text{ст}}, \tag{11}$$

где $C_0 = 153$ кал/моль·град. Эта величина в пределах разброса данных от вещества к веществу (рис. 8) является константой, не зависящей от природы аморфного вещества и его структуры в стеклообразном состоянии, определяемой той или иной температурой отжига.

Подстановка численных значений C_0 и C в формулу (10) дает значение $a = 89$ кал/моль·град. Согласно [15] постоянные в формуле (6) выражаются следующим образом:

$$B_1 = \frac{2{,}3\,k}{U_0}\left(\lg\sqrt{2} - \lg\tau_0 + a/2{,}3\;k\right), \quad B_2 = \frac{2{,}3\,k}{U_0}. \tag{12}$$

Из этих формул следует, что $B_2/B_1 = 0{,}032$, что согласуется с экспериментальными данными (табл. 2). Так как постоянная a не зависит от природы аморфного вещества и скорости нагревания, а τ_0 зависит только от выбора единиц измерения времени, то при выборе единицы отсчета времени (в нашем случае — секунда) отношение постоянных должно быть универсальной константой.

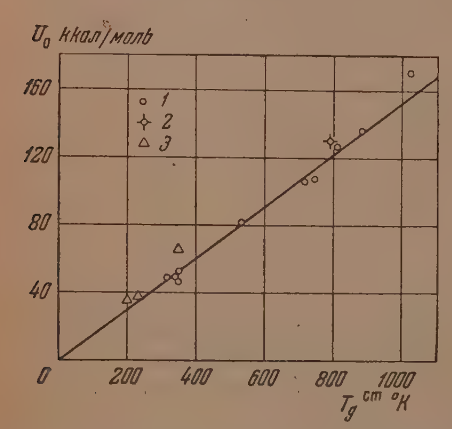


Рис. 8. Связь между энергией активации и стандартной температурой стеклования различных веществ по данным: 1 — табл 1; 2 — работы [18]; 3 — табл. 2

Как и постоянная a, энергия активации при абсолютном нуле U_0 не зависит от скорости нагревания. Однако U_0 не является универсальной константой, так как зависит от природы аморфного вещества и его структуры в стеклообразном состоянии. Что касается энергии активации при температуре стеклования, то согласно формуле (10) она зависит как от природы вещества, так и от скорости нагревания (вследствие зависимости температуры стеклования T_g от w).

Установленным выше правилом (11) можно воспользоваться для определения численных значений постоянных по формулам (12). В качестве примера рассмотрим полимер с $T_g^{\text{ст}} = 200°$ К (натуральный каучук). Из формулы (11) следует: $U_0 = 30{,}6$ ккал/моль, что после подстановки дает $B_1 = 4{,}7 \cdot 10^{-3}$ и $B_2 = 15 \cdot 10^{-5}$ град$^{-1}$. Вычисленные значения близки к экспериментальным (табл. 2).

ВЫВОДЫ

1. В результате систематического исследования методом теплового расширения большого набора аморфных веществ получены экспериментальные данные о зависимости температуры стеклования от скорости нагревания в широком диапазоне скоростей (три порядка).

2. Установлено, что в исследуемом интервале скоростей нагревания имеет место практически линейная зависимость между обратной темпера-

турой стеклования и логарифмом скорости нагревания.

$$\frac{1}{T_g} = C_1 - C_2 \lg w\ .$$

3. Уравнение такого же типа имеет место и для других физических свойств: периодических деформаций и диэлектрических потерь, где вместо скорости нагревания должна стоять частота деформации или частота электрического поля.

4. Постоянные C_1 и C_2 для различных аморфных веществ связаны соотношением $C_2 = 0{,}031\ C_1$, что позволило получить более простую формулу

$$\frac{1}{T_g} = C_1 (1 - 0{,}031 \lg w).$$

Практическое удобство формулы заключается в том, что для определения константы достаточно знать температуру стеклования при одной скорости нагревания.

5. Показано, что энергия активации различных аморфных веществ при абсолютном нуле и при температуре стеклования прямо пропорциональна температуре стеклования вещества. Для стандартной скорости нагревания 3 град/мин энергии активации соответственно равны: $U_0 \simeq 153\ T_g^{ст}$ кал/моль и $U \simeq 64\ T_g^{ст}$ кал/моль.

6. Показано, что энергия активации в стеклообразном состоянии линейно уменьшается с повышением температуры: $U = U_0 - aT$, где a является константой, а U_0 зависит от природы аморфного вещества и его структуры в стеклообразном состоянии.

7. Показано, что смещение температуры стеклования при изменении скорости нагревания на один порядок может быть определено из формулы: $\Delta T_g \simeq 0{,}03\ T_g$. Эта формула может быть распространена и на частотные исследования механических свойств полимеров.

8. Показано, что коэффициент линейного расширения аморфных веществ в стеклообразном состоянии не зависит, а выше температуры стеклования, возрастает с увеличением скорости нагревания.

Педагогический институт
им. Потемкина
Институт стекла
Москва

Поступила
24. I. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Кобеко, Аморфное состояние, ГТТИ, 1933.
2. Е. Бергер, Строение стекла, Сборник статей под ред. М. А. Безбородова, Госхимиздат, 1933.
3. Г. Тамман, Стеклообразное состояние, ОНТИ, 1935.
4. W. Richards, Journ. Chem. Phys., 4, 449, 1936.
5. П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, Г. И. Гуревич, Изв. АН СССР, сер. физ., № 3, 329, 1937.
6. О. К. Ботвинкин, Введение в физическую химию силикатов, Госхимиздат, 1938.
7. А. П. Александров и Ю. С. Лазуркин, Журн. техн. физики, 9, 1949, 1939.
8. А. П. Александров, Труды 1-й и 2-й конференции по высокомолекулярным соединениям, 1945, стр. 49.
9. R. F. Boyer a. R. S. Spencer, Journ. Appl. Phys., 16, 594, 1945; 17, 398, 1946.
10. A. Q. Tool, Journ. Amer. Ceram. Soc., 29, 240, 1946.
11. Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, гл. VII, Госхимиздат, 1947.
12. W. Kauzman, Chem. Rev., 42, 219, 1948.
13. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, 23, 530, 1949.
14. В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский, Журн. физ. химии, 23, 563, 1949.
15. Г. М. Бартенев, ДАН, 69, 373, 1949.

16. В. А. Каргин и Ю. М. Малинский, ДАН, **72**, 725, 915, **1950**.
17. С. Н. Журков и Б. Я. Левин, Сборник, посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, 1950, стр. 260.
18. Г. М. Бартенев, ДАН, **76**, 227, 1951.
19. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
20. Ю. С. Лазуркин, Журн. техн. физики, **9**, 1261, 1939.
21. Ю. С. Лазуркин и Р. Л. Фогельсон, Журн. техн. физики, **21**, **267**, 1951.
22. К. З. Фаттахов, Журн. техн. физики, **22**, 313, 1952.
23. D. Telfair, Journ. Appl. Phys., **25**, 1062, 1954.
24. А. А. Лебедев, Труды ГОИ **3**, вып. 24, 1927.
25. А. И. Стожаров, Труды ГОИ **4**, вып. 39, 1928.
26. A. Winter, Journ Amer. Ceram. Soc., 26, 619, 1943.
27. В. А. Флоринская, ДАН, **61**, 1039, 1948.
28. S. B. Tomas a. G. S. Parks, Journ. Phys. Chem., **35**, 2091, 1931.
29. H. R. Lillie, Journ. Amer. Ceram. Soc., **16**, 619, 1933.
30. E. Z. Jenckel, Zs. f. Elektrochem., **43**, 796, 1937.
31. И. И. Китайгородский (ред.), Технология стекла, Гизлегпром, **1939**, стр. 122.
32. Н. В. Соломин и Л. И. Иванцова, Стекольная промышленность, № 11—12, 30, 1940.
33. Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, ГТТИ, 1948, стр. **219**.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СИСТЕМЫ ХЛОРИСТЫЙ БЕРИЛЛИЙ — ХЛОРИСТЫЙ НАТРИЙ

Ю. К. Делимарский, И. Н. Шейко и В. Г. Фещенко

Изучению электропроводности бинарных систем, состоящих из расплавленных солей, посвящено значительное количество работ [1—15]. В этом отношении система $BeCl_2$—$NaCl$ совершенно не исследована, несмотря на то, что она может быть использована для электролитического выделения бериллия. По мнению А. И. Беляева [16], в современной металлургии единственным рациональным способом получения чистого металлического бериллия является электролиз его расплавленного хлорида.

Электропроводность расплавленного хлористого натрия хорошо исследована рядом авторов [1]. Что касается электропроводности расплавленного хлористого бериллия, то она была определена только Фойгтом и Бильцем [17]. Однако данные требуют уточнения, так как чистота препарата, бывшего в распоряжении этих авторов, вызывает некоторое сомнение. Поэтому представляло интерес измерить электропроводность не только смесей, состоящих из хлористого бериллия и хлористого натрия, но и чистого хлористого бериллия.

Рис. 1. Схема установки для измерения электропроводности: K_1 и K_2 — воздушные переменные конденсаторы, K — набор постоянных слюдяных конденсаторов, КСО-4, $Г$ — генератор звуковой частоты, P — магазин сопротивления, E — M — ползунковый реостат, $П_1 П_2$ — переключатели, A — B — реохорд, T — телефон, X — электролитическая ячейка, $D_к$ — дифференциальный конденсатор

Препарат хлористого бериллия мы готовили сами, исходя из чистого металла. Последний хлорировали в кварцевой трубе, вставленной в электрическую печь. Полученный хлористый бериллий подвергали фракционированной перегонке в токе водорода. Очищенный препарат содержал: алюминия—0,0004%, остальных металлических примесей (Fe, Cu, Ni, Zn, Cd и др.) в сумме 0,0040%. Препарат представлял собой белоснежные кристаллы, которые сохранялись в запаянных пробирках.

Исходный препарат хлористого натрия, применявшегося для исследования, был марки х. ч. Он подвергался двукратной перекристаллизации из дважды перегнанной воды. После высушивания соль прокаливалась.

Для измерения удельной электропроводности мы пользовались схемой, изображенной на рис. 1.

Магазином сопротивления служил прецезионный штепсельный прибор с бифилярной обмоткой и максимальным сопротивлением 5000 ом. В качестве реохорда применялась измерительная линейка с натянутой на нее нихромовой проволокой диаметром 0,3 мм и длиной 1 м. Нуль-инструментом являлся телефон с малоомными катушками (60 ом). Источником переменного тока служил ламповый генератор звуковой частоты, дающий возможность изменять частоту от 1500 до 8000 периодов в секунду. Измерения производились при частоте 6000 периодов в секунду.

Параллельно магазину сопротивления включалась переменная емкость в виде воздушного конденсатора с набором к нему слюдяных конденсаторов КСО-4 на 1500 пф каждый, что давало возможность изменять емкость конденсатора от 0 до 1 мкф.

В качестве дифференциального конденсатора применялся воздушный конденсатор емкостью на 300 пф. Дополнительным мостиком служил ползунковый реостат, параллельно которому был включен воздушный конденсатор с переменной емкостью на 750 пф. Приборы в схеме соединялись хорошо изолированной медной проволокой диаметром 3 мм.

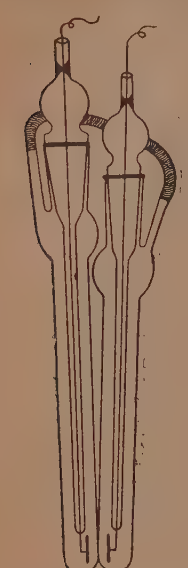


Рис. 2. Сосуд для измерения электропроводности

Особенностью нашей системы являлась летучесть и большая гигроскопичность, свойственные хлористому бериллию. Поэтому нам пришлось уделить большое внимание выбору подходящего сосуда для электропроводности. После многочисленных испытаний сосудов различных конструкций мы остановились на сосуде для электропроводности, представленном на рис. 2.

Сосуд изготовлялся из прозрачного кварца, а платиновые электроды впаивались в трубки из тугоплавкого стекла, которые одновременно являлись пришлифованными пробками. Постоянное их положение в сосуде фиксировалось посредством шлифа, закрепленного сверху специальной замазкой. Наполнение сосуда и выливание расплава из него производились через верхние боковые отводы, которые соединялись между собой резиновой трубкой. Оба колена сосуда внизу соединялись при помощи узкого отверстия, обеспечивающего достаточное сопротивление расплава. В таком сосуде надежно сохраняется постоянство расстояния между электродами и обеспечивается полная герметичность во время измерения.

Термостатом служила баня, наполненная расплавленной смесью $NaNO_3$ и KNO_3 и помещенная в тигельную электрическую печь, температура которой поддерживалась постоянной при помощи терморегулятора. Измерение температуры производилось при помощи кварцевого термометра.

В нагретую до 250°C баню сперва вставляли сосуд для электропроводности, в который через некоторое время наливали предварительно расплавленный в отдельной пробирке электролит. Константа сосуда определялась по расплавленному азотнокислому калию, удельная электропроводность которого была определена рядом авторов. Для вычисления константы сосуда мы использовали данные работы [18]. Азотнокислый калий, применявшийся для определения константы сосуда, был марки х. ч. и дважды перекристаллизовывался из бидестиллята.

Для проверки нашей схемы и сосуда мы определили при различных температурах электропроводность расплавленного азотнокислого натрия и сопоставили полученные при этом величины с данными других авторов. Результаты этих измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Удельная электропроводность $NaNO_3$ ом$^{-1}$/см$^{-1}$

Температура °C	Наши данные	Данные Гудвина и Мэйли [1]	Данные Егера и Капма [1]
350	1,154	1,173	1,146
400	1,365	1,384	1,353
420	1,441	1,458	1,440
470	1,622	1,628	1,631
490	1,692	1,687	1,692
500	1,726	1,716	—

Совпадение наших данных с данными Гудвина и Мэйли, а также с данными Егера и Капма вполне удовлетворительное.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЧИСТОГО ХЛОРИСТОГО БЕРИЛЛИЯ

Убедившись в надежности данных, получаемых на нашей установке, мы приступили к определению электропроводности чистого хлористого бериллия. Результаты измерения электропроводности хлористого бериллия приведены в табл. 2.

Таблица 2

Температура, °C	Удельная электропроводность $BeCl_2$ $\varkappa$, ом$^{-1}$ см$^{-1}$	Удельный вес $BeCl_2$, г/см^3	Эквивалентная электропроводность $BeCl_2$ λ, ом$^{-1}$/см^3
445	$0{,}6 \cdot 10^{-3}$	1,486	$1{,}61 \cdot 10^{-2}$
452	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	1,478	$3{,}52 \cdot 10^{-2}$
465	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	1,464	$7{,}38 \cdot 10^{-2}$
475	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$	1,453	$9{,}91 \cdot 10^{-2}$
488	$5{,}2 \cdot 10^{-3}$	1,439	$14{,}45 \cdot 10^{-2}$

Бильц и Фойгт при температуре 451° нашли для удельной электропроводности хлористого бериллия величину $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ ом$^{-1}$/см$^{-1}$, которая в 2,5 раза превышает найденную нами (при температуре 452°). Температурная зависимость удельной электропроводности хлористого бериллия характеризуется кривой, приведенной на рис. 3. Относительный температурный коэффициент $\alpha = 4 \cdot 10^{-2}$, а абсолютный $\beta = 0{,}1 \cdot 10^{-3}$. Обычно температурную зависимость удельной электропроводности выражают уравнением

$$\varkappa = \varkappa_0 + A(t - t_0) + B(t - t_0)^2. \qquad (1)$$

Для случая $BeCl_2$ эта зависимость почти прямолинейная и в первом приближении отражается уравнением

$$\varkappa = \varkappa_0 + A(t - t_0) = 0{,}6 \cdot 10^{-3} + 0{,}1 \cdot 10^{-3}\ (t - 445). \qquad (2)$$

Плотность расплавленного хлористого бериллия при различных температурах была определена Бильцем [1], который предложил такую формулу:

$$d_t = 1{,}518 - 0{,}0011\,(t - 416). \qquad (3)$$

Используя данные удельных весов, мы вычислили величины эквивалентной электропроводности хлористого бериллия при различных температурах. Расчет производился по формуле

$$\lambda = \frac{\varkappa_t \cdot M}{dt \cdot n}. \qquad (4)$$

Соответствующие данные приведены в табл. 2.

Для удельной электропроводности твердых солей, обладающей ионной кристаллической решеткой, Я. И. Френкель [19] предложил уравнение

$$\varkappa = A \cdot \exp\left\{-\frac{u}{kT}\right\}, \qquad (5)$$

A — коэффициент, u — энергия активации процесса, определяющего скорость движения ионов, T — абсолютная температура, k — константа Больцмана для количества ионов, находящихся в одном кубическом сантиметре твердой соли.

Экспериментальные данные, полученные рядом авторов, показали, что это уравнение Френкеля хорошо оправдывается и для индивидуальных расплавленных солей [1]. Для количественной проверки уравнения (5) достаточно построить зависимость $\lg \varkappa$ от $\frac{1}{T}$, которая в случае выполнимости этого уравнения должна быть прямолинейной.

Интересно было проверить справедливость уравнения (5) в отношении удельной электропроводности хлористого бериллия, для чего нами был построен график в координатах $\lg \varkappa, \frac{1}{T}$. Как видно из этого графика

(рис. 3), зависимость $\lg \varkappa$ от $\frac{1}{T}$ хотя и не прямолинейная, однако приближается к таковой. Отклонение от прямолинейной зависимости можно объяснить тем, что, во-первых, хлористый бериллий не является чисто ионным соединением, и, во-вторых, величина иона бериллия сильно отличается от величины иона хлора.

Для эквивалентной электропроводности можно написать такое соотношение

$$\lambda = B \cdot \exp\left\{-\frac{E}{RT}\right\}, \tag{6}$$

B — константа, не зависящая от температуры, E — энергия активации процесса, R — газовая постоянная. Дифференцируя уравнение (6), получим

$$\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{dT} = \frac{E}{RT^2}. \tag{7}$$

Для температурной зависимости эквивалентной электропроводности можно принять

$$\lambda_t = \lambda + \alpha (t - t_0). \tag{8}$$

Если, вместе с тем, принять

$$\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{dT} = \alpha, \tag{9}$$

то из (7) и (9) следует

$$E = \alpha R T^2. \tag{10}$$

Зная относительный температурный коэффициент эквивалентной электропроводности, можно вычислить энергию активации процесса. Для эквивалентной электропроводности хлористого бериллия $\alpha = 4 \cdot 10^{-2}$. Отсюда для энергии активации электропроводности хлористого бериллия при температуре 445° получаем величину $\sim$19,5 ккал на грамм-эквивалент ионов. Известно, что для энергии активации электропроводности водных растворов найдена величина $\sim$3,6 ккал на грамм-эквивалент ионов (кроме водорода и гидроксила). Полученная нами довольно большая энергия активации электропроводности характерна для жидких полупроводников [20], что находится в хорошем соответствии со свойствами расплавленного хлористого бериллия.

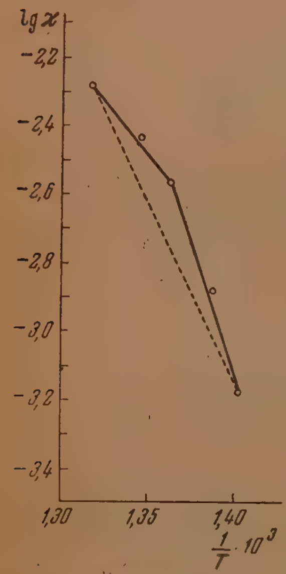


Рис. 3. Зависимость $\lg \varkappa$ от $\frac{1}{T}$ для чистого $BeCl_2$

На основании данных молекулярной электропроводности хлористого бериллия, полученных Бильцем и Фойгтом, Б. Ф. Марков и Ю. К. Делимарский [21] оценили величину степени электролитической диссоциации расплавленного $BeCl_2$ в 0,0086%. Если для этой цели воспользоваться нашими данными, то при температуре 445° степень электролитической диссоциации расплавленного хлористого бериллия составляет 0,0016%, что в какой-то мере также объясняет найденную нами большую величину для энергии активации электропроводности $BeCl_2$.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМЫ $BeCl_2$ — $NaCl$

Сплавы из хлористого бериллия и хлористого натрия готовили заранее. Расплав каждого состава готовился в количестве 200 граммов в круглодонной колбе из тугоплавкого стекла. Колбу помещали в тигельную печь и выдерживали до получения гомогенного прозрачного расплава. Приготовленный таким образом расплав разливали в

Таблица 3

Величины удельной электропроводности системы $BeCl_2$ — NaCl в зависимости от состава и температуры

Концентрация $BeCl_2$ в расплаве в мол. %	Температура °C													
	260	280	300	320	340	360	380	400	420	440	460	480	500	520
30,44											1,244	1,294	1,354	1,409
31,95										1,139	1,218	1,282	1,346	—
35,09						0,850	0,944	1,019	1,090	1,169	1,232	1,282	1,330	—
37,77					0,730	0,848	0,934	0,995	1,063	1,133	1,188	1,235	1,284	—
38,43					0,785	0,874	0,947	1,016	1,086	1,162	1,215	1,269	1,326	—
41,53			0,690	0,775	0,865	0,953	1,034	1,099	1,167	1,233	1,290	1,336	1,379	—
43,19		0,590	0,674	0,760	0,847	0,936	1,008	1,067	1,134	1,174	1,210	1,246	—	—
44,86		0,555	0,649	0,744	0,837	0,926	0,989	1,052	1,116	1,179	1,236	1,275	—	—
50,74	0,421	0,508	0,585	0,671	0,757	0,836	0,921	0,979	1,056	1,131	1,188	1,238	—	—
51,63	0,411	0,489	0,572	0,651	0,736	0,818	0,895	0,950	1,026	1,086	1,145	1,196	1,255	—
54,92	0,301	0,376	0,440	0,519	0,594	0,668	0,734	0,782	0,834	0,886	0,948	0,996	1,048	—
56,17		0,412	0,487	0,570	0,651	0,733	0,797	0,850	0,916	—				
57,68		0,324	0,392	0,479	0,545	0,625	0,704	0,761	—	—				
64,1				0,372	0,423	0,471	0,528	0,565	0,616	0,668				
78,48								0,191	0,229	0,267	0,303	0,344	—	—

пробирки, которые сейчас же запаивали. Для уточнения состава расплавов, в них количественно определялось содержание натрия цинкуранилацетатным методом.

Таким образом нами было приготовлено 15 расплавов, охватывающих диапазон концентраций хлористого бериллия от 30 до 78,5% молярных.

В табл. 3 приведены результаты измерений удельной электропроводности системы $BeCl_2$ — NaCl. Определение электропроводности производилось через каждые 10°. Однако для того, чтобы табл. 3 не делать слишком громоздкой, здесь приведены данные удельной электропроводности только через каждые 20°. Каждая цифра, приведенная в этой таблице, получена как результат трех независимых параллельных измерений. При выборе температур исследования мы руководствовались данными термического анализа системы $BeCl_2$—NaCl [22].

Зависимость электропроводности от температуры (политермы электропроводности) представлена на рис. 4. Вид политерм электропроводности показывает, что зависимость удельной электропроводности от температуры не вполне прямолинейна. Значение $\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t}$ не является постоянным и несколько уменьшается с ростом температуры.

Средние значения абсолютных коэффициентов удельной электропроводности в обратных омах на один градус приведены в табл. 4.

Кроме того, нами были рассчитаны величины относительных температурных коэффициентов электропроводности для всех исследованных составов. Расчет производился по известной формуле

$$\alpha = \frac{\varkappa_{t_1} - \varkappa_{t_2}}{t_1 - t_2} \cdot \frac{1}{\varkappa_c}. \qquad (11)$$

Таблица 4

Состав электролита в мол. %		Абсолютный температурный коэффициент удельной электропроводности $ом^{-1}$/град в температурных интервалах			Относительный температурный коэффициент α
NaCl	$BeCl_2$	250—380	380—440	440—500	
69,56	30,44	—	—	0,00274	$2,2\cdot10^{-3}$
68,05	31,95	—	—	0,00344	$2,6\cdot10^{-3}$
64,91	35,09	0,00468	0,00376	0,00273	$3,37\cdot10^{-3}$
62,23	37,77	0,00411	0,00331	0,00251	$3,0\cdot10^{-3}$
61,57	38,43	0,00411	0,00358	0,00263	$3,05\cdot10^{-3}$
58,47	41,53	0,00429	0,00331	0,00245	$2,84\cdot10^{-3}$
56,81	43,19	0,00418	0,00297	0,00180	$2,5\cdot10^{-3}$
55,14	44,86	0,00434	0,00317	0,00240	$2,64\cdot10^{-3}$
49,26	50,74	0,00415	0,00349	0,00250	$4,96\cdot10^{-3}$
48,37	51,63	0,00403	0,00318	0,00282	$3,88\cdot10^{-3}$
45,08	54,92	0,00359	0,00255	0,00275	$3,11\cdot10^{-3}$
43,83	56,17	0,00383	0,00296	—	$3,14\cdot10^{-3}$
42,32	57,68	0,00380	0,00306	—	$3,40\cdot10^{-3}$
35,9	64,1	0,00261	0,00233	—	$4,17\cdot10^{-3}$
21,52	78,48	0,00191	0,00191	—	$6,76\cdot10^{-3}$

Для $\varkappa_c$ во всех расчетах принимали значение удельной электропроводности при 450° С.

На основании данных, приведенных в табл. 3, нами построены изотермы электропроводности (рис. 5). Как было показано М. А. Клочко [23], определение удельной электропроводности бинарных жидких (расплавленных) систем может являться методом физико-химического анализа. Заключение о молекулярном состоянии бинарной расплавленной системы производится на основании изотерм электропроводности, построенных

в координатах: удельная электропроводность — состав. В зависимости от типа бинарной системы образование в ней химического соединения отражается на изотерме электропроводности либо в виде максимума, либо в виде минимума. По классификации М. А. Клочко система $BeCl_2$—NaCl относится к типу VIII (один компонент непроводящий или плохо

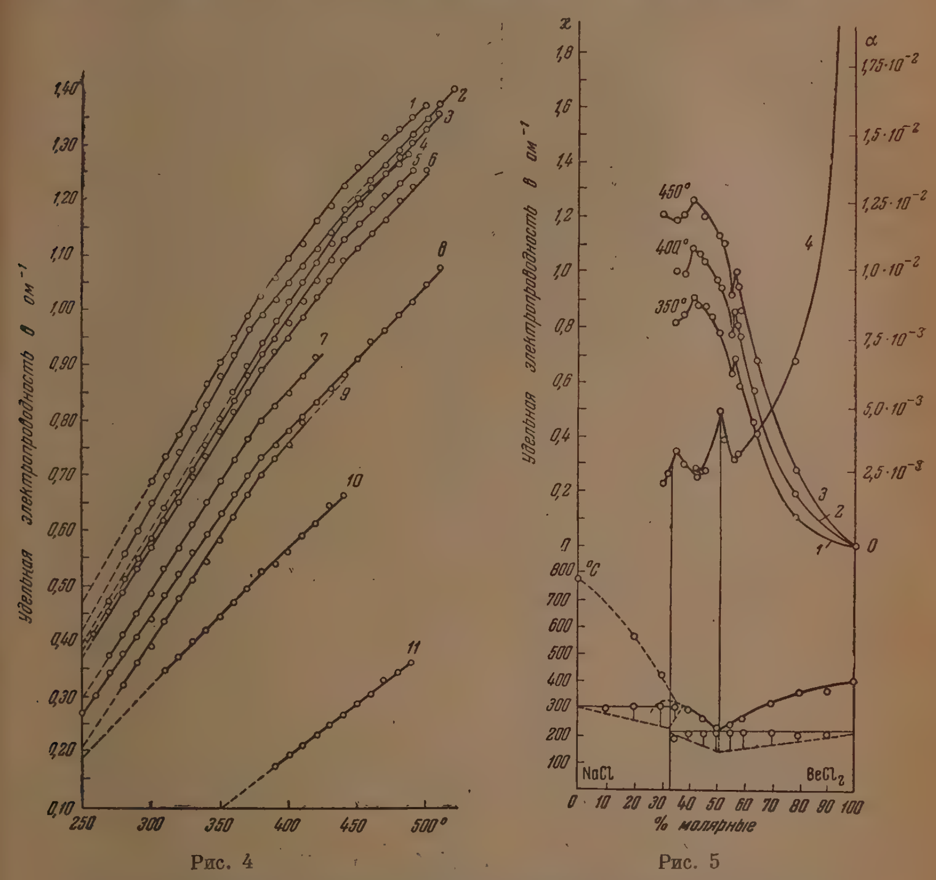


Рис. 4. Политермы удельной электропроводности системы $BeCl_2$ — NaCl: *1* — 41,53%; *2* — 30,44%; *3* — 35,09%; *4* — 44,86%; *5* — 50,74%; *6* — 51,63%; *7* — 56,17%; *8* — 54,92%; *9* — 57,68; *10* — 64,1%; *11* — 78,48%.

Рис. 5. Кривые *1*, *2*, *3* — изотермы электропроводности, кривая *4*—зависимость температурного коэффициента электропроводности от состава. Нижняя часть рисунка — диаграмма состояния системы $BeCl_2$ — NaCl по А. Шмидту

проводящий, а другой — хорошо проводящий). В системе такого типа образование химического соединения должно характеризоваться минимумом на изотерме электропроводности. Как видно из рис. 5, изотермы электропроводности характеризуются двумя максимумами и двумя минимумами. Сопоставление изотерм электропроводности с диаграммой состояния системы $BeCl_2$— NaCl показывает, что один минимум изотермы соответствует составу инконгруэнтно плавящегося соединения $BeCl_2 \cdot 2NaCl$, а другой — эвтектике, что находится в хорошем согласии с теорией М. А. Клочко.

Различными авторами для ряда бинарных жидких систем было найдено, что на изотермах удельной электропроводности не обнаруживается

никаких замечательных точек даже в том случае, когда диаграмма состояния указывает на наличие химических соединений между компонентами расплава. Очевидно сама удельная электропроводность является не особенно чувствительным свойством для целей физико-химического анализа. Как было показано еще Д. И. Менделеевым, более тонким приемом оказывается использование производных величин, характеризующих какое-либо свойство системы. В нашем случае такими производными величинами являются температурные коэффициенты электропроводности. Как было показано М. И. Усановичем [24], максимум на кривой: состав — температурный коэффициент электропроводности является признаком образования в системе химического соединения. Кривая, построенная нами в координатах температурный коэффициент удельной электропроводности — состав, характеризуется двумя хорошо выраженными максимумами. Эти максимумы соответствуют минимумам на изотермах электропроводности (рис. 5). Хотя мы и не вводили поправок на вязкость, диаграммы, изображенные на рис. 5, позволяют предполагать, что в расплавленном состоянии при температурах, не слишком далеких от температур плавления, в системе $BeCl_2$—NaCl существуют молекулы Na_2BeCl_4, а также эвтектические структуры. В заключение представляло интерес проверить справедливость уравнения (5) в отношении системы $BeCl_2$—NaCl. С этой целью нами были построены графики в координатах $\lg\varkappa, \frac{1}{T}$. Для большинства составов наблюдается почти прямолинейная зависимость. Наибольшие отклонения от прямолинейной зависимости имеют место для составов, приближающихся к эвтектическому. Как было установлено Б. Ф. Марковым [25], подобная закономерность наблюдается и для многих других бинарных расплавленных систем. Б. Ф. Марков объясняет это наличием в гомогенной жидкости эвтектических структур, что мы считаем весьма вероятным.

ВЫВОДЫ

1. В настоящей работе определена удельная электропроводность и вычислена эквивалентная электропроводность чистого хлористого бериллия в температурном интервале 445—488° С. На основании этих данных оценена величина энергии активации электропроводности хлористого бериллия и величина степени электролитической диссоциации расплавленного $BeCl_2$.

2. Исследована удельная электропроводность системы $BeCl_2$ — NaCl в температурном интервале от 250 до 500° в пределах концентраций хлористого бериллия от 30 до 78,5% (молярных).

3. На основании полученных экспериментальных данных построены изотермы и политермы удельной электропроводности для системы $BeCl_2$—NaCl, а также кривая температурный коэффициент — состав. На изотермах электропроводности и на кривой температурный коэффициент удельной электропроводности — состав имеются по две экстремальные точки.

4. Для системы $BeCl_2$ — NaCl наблюдается почти прямолинейная зависимость $\lg\varkappa$ от $\frac{1}{T}$. Наибольшие отклонения от прямолинейной зависимости наблюдаются для составов, близких к эвтектическому.

5. Данные по электропроводности указывают на наличие в гомогенной жидкой фазе химического соединения (Na_2BeCl_4) и эвтектической структуры.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
27. I. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Антипин, А. Ф. Алабышев и др., Электрохимия расплавленных солей, ОНТИ, 1937.
2. У. И. Шварцман, Сборник, посвященный 35-летию научной деятельности акад. В. А. Плотникова, Киев, 209, 1936.
3. А. А. Щербаков и Б. Ф. Марков Журн. физ. химии, 5, 621, 1939.
4. А. И. Крягова, Журн. общ. химии, 9, 22, 2061, 1939.
5. С. И. Скляренко и Н. Э. Краузе, Журн. физ. химии, 13, 1315, 1939.
6. А. Г. Бергман и Чагин, Изв. АН СССР, вып. 5, 727, 1940.
7. В. П. Барзаковский, Труды ГИПХа, 33, 5, 1940.
8. В. Д. Поляков, Изв. АН СССР, ОХН, вып. 4—5, 1941.
9. Курц, Изв. АН СССР, ОХН, вып. 4—5, 593, 1941.
10. Е. Р. Нацелишвили и А. Г. Бергман, Изв. АН СССР, сер. хим., вып. 1, 23, 1943.
11. Н. М. Тарасова, Журн. физ. химии, 21, 7, 825, 1947.
12. Н. П. Лужная и И. П. Верешетина, Труды Второй всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Киев, АН УССР, 1949.
13. А. Ф. Богоявленский, Журн. прикл. химии, 23, 9, 967, 1950.
14. И. Н. Беляев и К. Е. Миронов, ДАН, 73, 6, 1217, 1950.
15. И. Н. Беляев, Изв. Сект. физ-хим. анализа, 23, 176, 1953.
16. А. И. Беляев, Металлургия легких металлов, ГОНТИ, 1949, стр. 399.
17. A. Voigt u. W. Biltz, Zs. f. anorg. u. allg. Chem., 133, 277, 1924.
18. F. M. Jager u. B. Kapma, Zs. f. anorg. u. allg. Chem., 113, 27, 1920.
19. Я. И. Френкель, Теория твердых и жидких тел, 1934.
20. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, Гостехтеоретиздат, 1949, стр. 233.
21. Б. Ф. Марков и Ю. К. Делимарский, Укр. хим. журн., 19, 255, 1953.
22. M. Schmidt, Annales de Chemie, 10, 11, 351, 1921.
23. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, изд. 4, 1940, стр. 342—421.
24. М. И. Усанович, Сборник, посвященный 35-летию научной деятельности акад. В. А. Плотникова, Изд. АН УССР, 1936, стр. 69.
25. Б. Ф. Марков, ДАН, 102 1163, 1955.

ДИСКУССИЯ

О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВОДОРОДА НА Ni, Pt И ДРУГИХ МЕТАЛЛАХ

П. Д. Луковцев и С. Д. Левина

В работе [1] было указано на ряд неточностей и спорных утверждений, имеющихся в статье [2] Л. И. Антропова. Опубликованная Л. И. Антроповым после этого статья [3] не вносит нового в существо рассматриваемого вопроса, но, к сожалению, в ней содержатся требующие разбора ошибки как фактического, так и методического характера.

В настоящей статье мы считаем необходимым сделать замечания по отдельным принципиальным вопросам.

Л. И. Антропов, стремясь доказать справедливость рекомбинационного механизма перенапряжения водорода для Ni, вторично пытается поставить под сомнение достоверность наблюдавшейся на опыте зависимости η от концентрации кислоты и щелочи, которая противоречит рекомбинационной теории. В статье [2] Л. И. Антропов найденную нами зависимость η от pH приписывал неточности эксперимента; в статье [3], возможно, убедившись в необоснованности данного предположения, он связывает эту зависимость с изменением состояния поверхности катода в процессе предварительной поляризации при переходе от одной концентрации кислоты или щелочи к другой. Для доказательства своего второго предположения Л. И. Антропов приводит результаты опытов, в которых предварительная поляризация никелевого катода проводилась в растворах кислоты различной концентрации, а измерения перенапряжения в растворе с постоянным pH. В указанных опытах была найдена зависимость η от концентрации кислоты, в которой производилась предварительная поляризация, аналогичная найденной нами [4] зависимости η от pH.

Краткое описание методики, приведенное в статье [3], не позволяет судить о надежности полученных данных. Во всяком случае, результаты указанных опытов не согласуются с результатами опытов Бокриса [5], согласно которым при измерении перенапряжения водорода на никеле, не подвергавшемся поляризации перед измерениями, была найдена зависимость η от pH, соответствующая установленной нами ранее [4]. Учитывая большую стойкость никеля к щелочам, следует признать совершенно необоснованным предположение о разрыхлении поверхности Ni при переходе от слабой щелочи к более концентрированной. Особенно нужно подчеркнуть, что зависимость η от концентрации щелочи, как это указывается в работе [6], была получена и в том случае, когда предварительная поляризация электрода производилась в слабой щелочи одной концентрации, а измерение η в растворах щелочи трех концентраций, что исключало изменение поверхности электрода в процессе предварительной поляризации при переходе от одной концентрации щелочи к другой.

Л. И. Антропов для доказательства справедливости высказанного им предположения для щелочных растворов по непонятной нам причине отказался от постановки опытов, аналогичных поставленным им с кислыми растворами. Для указанной цели он использует расчеты, основанные на сделанном им предположении, что найденная нами зависимость концентрации адсорбированного водорода от концентрации щелочи [6] обусловлена более развитой поверхностью электрода в крепкой щелочи, чем в слабой. В результате расчетов Л. И. Антропов приходит к выводу, что весь эффект зависимости η от pH в щелочной области может быть объяснен развитием поверхности. Указанное предположение Л. И. Антропова, однако, ничем не обосновано.

Для характеристики степени надежности этих расчетов можно привести следующий пример. Как известно, для выяснения природы стадии, определяющей скорость процесса в целом, большое значение имеет произведение тока обмена на «сопротивление» $I_0 \cdot \left(\frac{\partial\eta}{\partial i}\right)_{i\to0}$. Произведение это, очевидно, не зависит от величины поверхности электрода, так как имеет размерность [вольт]. Однако, по Л. И. Антропову, «после внесения поправки на изменение поверхности при переходе от одного раствора щелочи к другому, экстраполированный ток обмена I_0, так же как и $\left(\frac{\partial\eta}{\partial i}\right)_{i\to0}$, оказываются практически независящими от концентрации щелочи, а произведение $I_0 \cdot \left(\frac{\partial\eta}{\partial i}\right)_{i\to0} = 16$ mV (стр. 1342 [3]). Экспериментальные данные работы [6]

показывают, что величина $I_0 \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{i \to 0}$ в не слишком разбавленных растворах имеет значение, близкое к 25 mV, а для малых концентраций 12,5 mV. Уместно задать вопрос: каким образом величина $I_0 \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{i \to 0}$, не зависящая от поверхности электрода, меняет свое значение «после внесения поправки на изменение поверхности?»

В связи с этим следует еще указать на ошибку, допущенную Л. И. Антроповым [3] в примечании на стр. 1337 относительно величины $I_0 \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{i \to 0}$ как критерия для установления механизма перенапряжения. В противоположность утверждению Л. И. Антропова, значение этого критерия не зависит от предположений о величине α, состоянии поверхности электрода и силах взаимодействия между адсорбированными атомами водорода [7] *.

Указывая на необходимость учета изменения состояния поверхности электрода при обсуждении найденной на опыте зависимости перенапряжения водорода на никеле от концентрации кислоты или щелочи, Л. И. Антропов считает в то же время допустимым при выводе зависимости стационарного потенциала и скорости коррозии металла от pH раствора [12] принимать, что поверхность корродирующего металла не зависит от протекания анодного процесса и от pH. Выведенные при этом допущении уравнения (10) и (13) [12] (уравнения (23) и (24) статьи [3]) Л. И. Антропов использует для суждения о механизме перенапряжения водорода.

В указанных уравнениях различие в механизме перенапряжения при выделении водорода на корродирущем металле отражается на величине коэффициента перед pH, который для металлов с рекомбинационным механизмом перенапряжения должен быть равен $\gamma_I = \frac{b_0}{b_а + b_к}$, а для металлов, для которых справедлива теория замедленного разряда, $\gamma_{II} = \frac{b_к}{b_а + b_к}$. Л. И. Антропов видит подтверждение своей точки зрения на рекомбинационный механизм перенапряжения водорода на Ni и Fe в том, что опытное значение коэффициента γ для этих металлов ближе к значению γ_I, а не к γ_{II}.

Уравнения (23) и (24) [3] не являются точными, так как помимо допущения о постоянстве поверхности корродирующего металла при их выводе были сделаны предположения о независимости от pH скорости анодного процесса. Последнее, однако, противоречит опытным данным, как это видно, например, из работ Б. Н. Кабанова и Д. И. Лейкис [13], а также Данс и Брекхеймера [14]. Но если бы даже уравнения (23) и (24) были точными, то различие между γ_I и γ_{II} было бы обусловлено различием в зависимости η от потенциала электрода и pH раствора, которое доступно непосредственному наблюдению; результаты сопоставления γ_I и γ_{II} в смысле проверки теории не могут дать ничего нового по сравнению с результатами прямых измерений перенапряжения в растворах различного состава.

Весьма показательным является обсуждение Л. И. Антроповым данных по перенапряжению водорода на платине. Л. И. Антропов указывает на следующие факты, как подтверждающие предположение о рекомбинационном механизме перенапряжения водорода на платине: а) величина константы $b_к \leqslant 0{,}03$; б) повышенная емкость электрода и медленный спад потенциала при выключении поляризующего тока; в) малая зависимость η от pH; г) отсутствие влияния на η природы растворителя. В статье [1] было указано, что в случае платинового электрода в настоящее время нельзя сделать окончательного вывода о механизме перенапряжения водорода. Имеющиеся в литературе экспериментальные результаты указывают на то, что на платине разряд и десорбция водорода идут со сравнимыми скоростями [15]. В этом случае, как было показано в ряде работ [16, 17], при малых плотностях тока выделение водорода может осуществляться по рекомбинационному механизму, но при больших плотностях тока лимитирующей стадией становится замедленный разряд. Л. И. Антропов, несмотря на категоричное утверждение о том, что «все опытные данные говорят против предположения о замедленности рязряда... и указывают на решающую роль рекомбинации» (стр. 1339 [3]), на той же странице через 2 строки допускает для высоких плотностей тока возможность выделения водорода по механизму замедленного разряда. Отстаивая рекомбинационный механизм перенапряжения водорода на платине, Л. И. Антропов, во-первых, игнорирует то обстоятельство, что накопление адсорбированного водорода на электроде при электролизе, а, следовательно, повышенная емкость и медленный спад потенциала

---

* Л. И. Антропов также необоснованно утверждает, что критерий температурной зависимости силы тока при заданном η до настоящего времени еще не использовался для выяснения природы водородного перенапряжения. В действительности, вопрос этот разбирался в цитированных Л. И. Антроповым работах М. И. Темкина [3, 9], и вывод указанного критерия был сделан на основе данных З. А. Иофа и К. П. Микулина [10], а также Пост и Хиски [11] по температурной зависимости силы тока.

не противоречат теории замедленного разряда; во-вторых, приводит экспериментальные данные, относящиеся главным образом к области малых плотностей тока, где возможен рекомбинационный механизм, и пренебрегает данными, относящимися к большим плотностям тока. Так, внося в таблицу [3] значение константы $b_к = 0{,}03$, полученное Бокрисом и Азамом [18], а также Шульдинером [19], Л. И. Антропов не приводит найденные в этих же работах значения $b_к$ для больших плотностей тока, равные 0,105 и 0,14 V. Кроме того, Л. И. Антропов не учел работ [20—22], в которых получены значения константы $b_к$, большие 0,03 V и равные 0,08 [20] и 0,12 [22] V, а также приведены доказательства справедливости механизма замедленного разряда для платины. В частности, Шульдинером [22] наблюдалось изменение в величине η при добавлении нейтральных солей, не объяснимое с точки зрения рекомбинационной теории и подтверждающее теорию замедленного разряда.

В противоположность утверждению «для применения второго критерия* к выделению водорода на платине нет необходимых опытных данных» следует указать, что именно этот критерий был использован П. И. Долиным для подтерждения механизма замедленного разряда на платине [23].

Обсуждая достаточно подробно данные по перенапряжению водорода на платине и никеле, Л. И. Антропов [3] продолжает игнорировать большое количество опытных фактов по перенапряжению водорода на Ni, Co, Fe, Pt, Pd, указанных в статье [1] и находящихся в противоречии с рекомбинационной теорией.

После опубликования статьи [1] стали известны новые данные, подтверждающие справедливость теории замедленного разряда для металлов типа Ni и Pt, которые могли быть учтены Л. И. Антроповым. К их числу следует отнести данные И. А. Багоцкой и А. Н. Фрумкина [24] по диффузии катодного водорода через железо, данные А. И. Федоровой [25] по палладию, а также данные В. Л. Хейфеца и Л. С. Рейшахрит [26] по Ni. В последней работе, в частности, приведены значения нулевых точек никеля для растворов с различным pH. Эти значения, полученные методом измерения минимума емкости двойного слоя в разбавленных растворах ($H_2SO_4 + Na_2SO_4 = 0{,}01N$), не согласуются со значением нулевой точки Ni (+0,29 V), вычисленным Л. И Антроповым по эмпирическому уравнению Р. М. Васенина [27], но согласуются с предположением [4], что нуль заряда поверхности Ni лежит в области перенапряжения. Указанное предположение было использовано в рамках теории замедленного разряда для объяснения влияния добавок нейтральных солей на перенапряжение водорода на никеле и изменения этого влияния при переходе через нулевую точку [4, 28].

В статье [3] Л. И. Антроповым высказаны дополнительные соображения о реакциях электровосстановления и их связи с природой перенапряжения водорода. В отличие от ранее опубликованной статьи [2], в статье [3] Л. И. Антропов для каждой из двух групп металлов признает по крайней мере две возможности протекания процесса электровосстановления. На металлах Ni, Pt, Fe и других стадиями, определяющими скорость всей реакции катодного восстановления, могут быть стадии присоединения или электрона или адсорбированного атома водорода; на металлах Hg, Pb и других — присоединение электрона или иона водорода, «активированного в двойном слое»**. Следовательно, Л. И. Антропов признает возможность восстановления по электронному механизму на катодах из металлов обеих групп. Очевидно, это обстоятельство весьма затрудняет использование реакции электровосстановления в качестве критерия для установления механизма перенапряжения водорода.

В настоящее время можно с достаточным основанием считать, что стадией, определяющей скорость процессов электровосстановления, во многих случаях является стадия присоединения электрона. Штакельберг и Вебер [30] приводят ряд аргументов для доказательства универсальности электронного механизма электровосстановления. Нам кажется, однако, что нет оснований сомневаться в возможности протекания реакций электровосстановления через стадию присоединения атомного водорода в случае электродов типа платины. Для электронного механизма характерна независимость скорости процесса от pH, в отличие от механизма, именуемого Л. И. Антроповым восстановлением ионами водорода, активированными в двойном слое, для которого характерно изменение скорости процесса с pH. В качестве примеров реакций, скорость которых не зависит от pH, можно указать реакции электровосстановления O_2, углеводородов и галоидозамещенных углеводородов, для которых доказана справедливость электронного механизма. Наряду с этим имеются реакции, скорость которых зависит от pH, но при внимательном кинетическом анализе в большинстве случаев удается показать, что наблюдаемая зависимость может быть объяснена существованием в растворе равновесий с участием протона и неодинаковой реакционной способностью

---

* Значение величины произведения тока обмена I_0 на производную $\left(\frac{\partial\eta}{\partial i}\right)_{i\to 0}$.

** Разъяснения, данные Л. И. Антроповым [3], показывают, что механизм, именуемый Л. И. Антроповым как «восстановление ионами водорода, активированными в двойном слое», идентичен механизму, возможность которого указывается в работе В. С. Багоцкого, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкина [29], сводящегося к одновременному присоединению иона водорода и электрона к восстанавливающейся частице.

различных участвующих в равновесии частиц. Можно было бы предположить, что электровосстановление в этих случаях осуществляется за счет одновременного присоединения электрона и иона водорода. С этой точки зрения оставалось бы, однако, непонятным, почему зависимость скорости реакции от pH при восстановлении органических соединений наблюдается только в случае молекул, содержащих связи C—N, C—O или им подобные, способные присоединять протон, и отсутствует в случае углеводородов и галоидозамещенных углеводородов, для которых подобные равновесия с участием водорода не осуществляются*. Это указывает на то, что механизм электровосстановления «путем присоединения иона водорода» хотя и возможен, но осуществляется весьма редко. В частности, повидимому, он имеет место при разряде окисно-никелевого и окисно-марганцевого электродов [32, 33].

В примечании на стр. 1343 [3] Л. И. Антропов считает, что наше замечание: «возбужденные молекулы должны потерять свою энергию при первом столкновении с молекулами растворителя» не имеет смысла, так как в процессе восстановления участвуют обычно те восстанавливаемые частицы, которые находятся на поверхности электрода (в адсорбированном или ином состоянии), и поэтому колебательно-возбужденным молекулам нет необходимости совершать окольный «макроскопический» путь для встречи с восстанавливаемыми частицами. По этому поводу следует указать, что представление об образовании колебательно-возбужденных молекул заимствовано Л. И. Антроповым у Н. И. Кобозева и сотрудников [34], у которых речь шла о восстановительном действии «колебательно-возбужденных молекул» именно в объеме раствора. Л. И. Антропов это представление применяет к восстановлению твердых частичек серы аналогично тому, как это делает Н. И. Кобозев с сотрудниками по отношению к WO_3. Поэтому наше примечание на стр. 1247 [1] правильно, тем более что в статье [2] на стр. 1691 и сам Л. И. Антропов ясно разделяет: «адсорбированные атомы водорода и колебательно-возбужденные молекулы, которые покидают электрод». Если же Л. И. Антропов считает, что колебательно-возбужденные молекулы не покидают электрод, то в этом случае они могут отдать свою колебательную энергию поверхности металла и даже быстрее, чем молекулам растворителя.

В заключение настоящей статьи следует еще раз подчеркнуть то, что сущность наших разногласий с Л. И. Антроповым состоит не столько в различной точке зрения на механизм перенапряжения водорода на металлах, хорошо адсорбирующих водород, сколько в различном подходе к оценке экспериментальных результатов. Мы возражаем главным образом против того способа изложения и обработки экспериментального материала, который применяет Л. И. Антропов в своих статьях [2,3]. Для металлов типа Ni и Pt нет оснований в противопоставлении двух теорий перенапряжения для всего интервала изменения параметров, влияющих на перенапряжение**. Л. И. Антропов [3], допуская в некоторых случаях возможность выделения водорода на указанных металлах по механизму замедленного разряда, тем самым сближает свою точку зрения с нашей. С нашей точки зрения, скорость разряда в большинстве случаев играет весьма существенную роль, но и другие стадии имеют скорости, которые могут быть сравнимы со скоростью разряда***.

Таким образом, остается лишь различие в оценке областей применения того или иного механизма для металлов типа Ni и Pt, связанное, как нам кажется, с неправильной оценкой Л. И. Антроповым значимости тех или других экспериментальных результатов.

Вывод Л. И. Антропова о неприменимости механизма замедленного разряда для перенапряжения при выделении водорода на металлах типа Ni и Pt нельзя считать правильным, так как большое количество экспериментальных фактов находится в противоречии с подобным заключением.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
14. II. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Д. Луковцев, Журн. физ. химии, 27, 1245, 1953.
2. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 26, 1688, 1952.
3. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 28, 1336, 1954.

---

* О механизме реакций электровосстановления см. [31].

** В недавно появившейся работе Брайтера и Кламрота [35], посвященной перенапряжению водорода на электродах из благородных металлов, авторы приходят к выводу, согласно которому «в зависимости от предварительной обработки на одном и том же электроде могут быть заторможены различные процессы».

*** В связи с этим вызывает удивление необоснованно приписываемое нам утверждение, что «замедленность разряда играет главную роль во всех случаях» (см. примечание на стр. 1337 [3]). Как в статье [1], так и в более ранних работах [6, 17] нами всегда учитывалась возможность течения процесса выделения водорода на металлах типа Ni и Pt по механизму, отличному от механизма замедленного разряда.

4. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 13, 916, 1939.
5. J. O'M. Bockris, E. C. Pottar, Journ. Chem. Phys., 20, 614, 1952.
6. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, Журн. физ. химии, 21, 599, 1947.
7. J. Horiuti, H. Ikusima, Proc. Imp. Acad. Tokyo, 15, 39, 1939.
8. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 22, 1081, 1948.
9. М. И. Темкин, Труды совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 181.
10. З. А. Иофа, К. П. Микулин, Журн. физ. химии, 18, 137, 1944.
11. D. Post, C. F. Hiskey, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 4203, 1950.
12. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 27, 1631, 1953.
13. Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, ДАН, 58, 1685, 1947.
14. D'Ans u. Breckheimer, Zs. f. Elektrochem., 56, 585, 1952.
15. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 14, 886, 1940.
16. H. Hammert, Trans. Farad. Soc., 29, 770, 1933.
17. П. Д. Луковцев, Журн. физ. химии, 21, 589, 1947.
18. J. O' M. Bockris, A. Azzam, Trans. Farad. Soc., 48, 145, 1952.
19. S. Schuldiner, Journ. Electrochem. Soc., 99, 488, 1952.
20. T. Mukaibo, M. Oikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 524, 1953.
21. E. Wicke, B. Weblus, Zs. f. Elektrochem., 56, 169, 1952.
22. S. Schuldiner, Journ. Electrochem. Soc. 101, 426, 1954.
33. А. Н. Фрумкин, Труды совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 30
24. И. А. Багоцкая, А. Н. Фрумкин, ДАН, 92, 979—982, 1953.
25. А. И. Федорова, Журн. физ. химии, 27, 517, 1953
26. В. Л. Хейфец, Л. С. Рейшахрит, Учен. зап. ЛГУ, № 169, сер. хим., вып. 13, 173, 1953.
27. Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 27, 878, 1953.
28. А. Э. Легран, С. Д. Левина, Журн. физ. химии, 14, 211, 1950.
29. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 21, 241, 1947.
30. M. Stackelberg, P. Weber, Zs. f. Elektrochem., 56, 806, 1952.
31. А. Н. Фрумкин, Труды совещания по химической кинетике и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955.
32. П. Д. Луковцев, С. А. Темерин, Труды совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 494.
33. П. Д. Луковцев, Диссертация, ИФХ АН СССР, 1953.
34. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, С. В. Кириллова, Журн. физ. химии, 20, 653, 1946.
35. M. Breiter, R. Clamroth, Zs. f. Elektrochem., 58, 493, 1954

К ВОПРОСУ ОБ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РАЗРЯДА ИОНА ВОДОРОДА

М. И. Темкин и А. Н. Фрумкин

ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ ЗАМЕДЛЕННОГО РАЗРЯДА

Статья О. М. Полторака [1] вынуждает остановиться на некоторых положениях теории замедленного разряда.

О. М. Полторак оспаривает правильность развитой рядом авторов (см., напр., [2—9]) трактовки зависимости энергии активации реакции разряда ионов водород, от потенциала катода и природы металла, служащего катодом.

Прежде чем рассматривать аргументацию О. М. Полторака, укажем, что определенное суждение о природе лимитирующей стадии процесса электролитического выделения водорода может быть сделано без той или иной трактовки указанных зависимостей. Для этого нужно определить зависимость скорости выделения водорода от состава раствора для данного электрода при некотором постоянном потенциале и постоянной общей концентрации раствора [10].

Простейший опыт такого рода заключается в следующем [11]: при одном и том же потенциале измеряется скорость электролитического выделения водорода на ртути (или на другом металле с большим водородным перенапряжением) из растворов, содержащих HCl в различных концентрациях и KCl в таком количестве, чтобы сумма концентраций HCl и KCl была постоянной. При этих условиях изменение концентрации ионов водорода не сопровождается изменением строения ионного двойного слоя (в отличие от случая, когда растворы содержат только HCl), поэтому можно непосредственно определить зависимость скорости процесса от концентрации ионов водорода.

Сила тока при постоянном потенциале электрода оказывается пропорциональной концентрации HCl; таким образом катодное выделение водорода на металлах с большим перенапряжением есть реакция первого порядка по ионам водорода.

Отсюда следует, что ионы водорода участвуют в лимитирующей стадии процесса. Этим доказывается ошибочность любой из теорий, принимающих в качестве лимитирующей стадии неэлектрохимическую десорбцию водорода в той или иной форме, в том числе — теории Тафеля и защищаемой О. М. Полтораком теории Н. И. Кобозева.

Напротив, исходя из представления, что лимитирующей стадией является разряд ионов водорода, можно объяснить не только результаты описанного простейшего опыта, но и всю совокупность фактов, относящихся к зависимости скорости катодного выделения водорода на металлах с высоким перенапряжением от состава раствора [12]. Хотя этот вопрос уже неоднократно обсуждался (напр. [13]), мы считаем необходимым остановится на нем, так как он неправильно освещен в статье О. М. Полторака.

Основным уравнением теории замедленного разряда ионов водорода является следующее:

$$\eta = a + \frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{RT}{F}\ln[H_3O^+] + \frac{RT}{\alpha F}\ln i; \qquad (1)$$

здесь η — перенапряжение, i — плотность тока, a — постоянная, зависящая от природы металла, служащего катодом, α — постоянная, характеризующая влияние электрического поля на скорость разряда ($0 < \alpha < 1$), ψ_1 — падение потенциала в диффузной части ионного двойного слоя.

По О. М. Полтораку, уравнение (1) при $\alpha = 0{,}5$, т. е. уравнение

$$\eta = a + \psi_1 - \frac{RT}{F}\ln[H_3O^+] + \frac{2RT}{F}\ln i, \qquad (1a)$$

«в ряде случаев хорошо описывающее опытные данные, не является предсказанием теории замедленного разряда, как это часто представляется в литературе...» Уравнение (1a) объединяет зависимость перенапряжения от плотности тока и от состава раствора. Для количественного выражения зависимости перенапряжения от i необходимо наличие данных о величине постоянной α. Авторами, развивавшими теорию замедленного разряда, не утверждалось, что значение $\alpha = 0{,}5$ может быть выведено из основных пред-

посылок теории без дополнительных допущений*; различные исследователи стремились лишь пояснить (и притом часто по-разному) физический смысл соотношения $\alpha=0,5$ с точки зрения этой теории. Однако, как показал Фрумкин [10], если принять на основании опытных данных $\alpha=0,5$, теория замедленного разряда позволяет правильно передать зависимость перенапряжения от состава и концентрации раствора. Этот результат не связан с какими-либо допущениями о природе элементарного акта разряда. Так, при выводе уравнения (1а) можно рассматривать зависимость i от потенциала и как непосредственно данную опытом (для одной какой-либо концентрации раствора); принимая, что скорость стадийного процесса выделения водорода определяется замедленным разрядом иона водорода, находящегося в пределах двойного электрического слоя, из этой зависимости непосредственно выводится уравнение (1а), охватывающее совокупность данных, полученных для растворов различного состава при разных значениях i [14]. Утверждение О. М. Полторака неправильно также исторически, так как уравнение (1а) действительно было предсказано теорией замедленного разряда [10], после чего ряд выводов из этого уравнения получил подтверждение на опыте. Поскольку основное значение для обоснования теории замедленного разряда имеет, как это неоднократно подчеркивалось, исследование зависимости η от состава раствора, истолкование которой возможно лишь при учете строения двойного слоя, неправильно также говорить, как это делает О. М. Полторак, о «поправке на строение ионного двойного слоя по А. Н. Фрумкину».

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ РАЗРЯДА ИОНА ВОДОРОДА ОТ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА—КАТОДА

Наибольшее внимание уделяет О.М.Полторак вопросу о зависимости энергии активации разряда ионов водорода от природы металла.

В работе Хориути и Поляни [5] приведена трактовка, из которой следует, что при определенных упрощающих предположениях (параллельное перенесение потенциальных кривых) различие в энергиях активации разряда ионов водорода на двух металлах при одинаковом потенциале полностью определяется различием энергий связи атома водорода с поверхностью металла — увеличение энергии связи на некоторую величину приводит к уменьшению энергии активации на долю α от этой величины**. В приведенной формулировке термин «одинаковый потенциал» нужно понимать так, как он обычно понимается в электрохимии, т. е. в смысле равенства значений потенциалов электродов, измеренных по отношению к одному и тому же электроду сравнения. При соединении двух находящихся «при одинаковом потенциале» электродов металлическим проводником, в нем не возникает тока***.

В основе вывода лежит следующее положение: разность тепловых эффектов разряда иона водорода на металлах, имеющих одинаковый потенциал, равна разности энергий связи атома водорода с поверхностью металла.

О. М. Полторак считает, что наряду с разностью энергий связи атома водорода с поверхностью металла должна быть учтена разность энергий выхода электрона из металла.

Это мнение отнюдь не ново — оно высказывалось неоднократно; в работе Хориути и Поляни оно уже было рассмотрено и была показана его ошибочность****. Как указывают Хориути и Поляни, эта часть их работы основана на соображениях, изложенных Фрумкиным. Вызывает удивление тот факт, что О. М. Полторак вообще не упоминает об этой части цитированной работы.

О. М. Полторак, следуя Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову, считает, что тепловой эффект разряда иона водорода с образованием адсорбированного на металле атома Н определяется уравнением

$$Q = -W_{H^+} - \varphi_{e^-} + I_H + \varphi_{Me-H}, \qquad (2)$$

---

* Ср., напр., [14], стр. 60: «Необходимо признать, что до сих пор никто не сумел объяснить, почему величина α, по крайней мере в этом случае (т.е. в случае ртути,— *авт.*), так близка к $^1/_2$ и остается постоянной в таком широком интервале потенциалов», а также [15], стр. 47: «... ни одна из предложенных теорий не сумела объяснить заслуживающий внимания факт сохранения α постоянного значения, очень близкого к 0,5 в широком интервале плотностей тока...».

** Увеличение энергии связи Ме—Н так же влияет на энергию активации разряда иона водорода, как и повышение перенапряжения. В статье Хориути и Поляни величина этих двух эффектов выражается различными коэффициентами: α — в первом случае и $(1-\alpha)$ во втором, что является ошибкой. Ошибка эта перешла и в некоторые более поздние работы зарубежных авторов, например [16].

*** Заметим, что выполнение этого условия для двух металлов I и II не означает равенства потенциалов в двух точках, лежащих соответственно в металле I и в металле II. Потенциалы в этих точках должны отличаться на величину разности потенциалов (Гальвани-потенциала по терминологии международного комитета по электрохимической кинетике и термодинамике [17]) на границе металл I /металл II.

**** См. подстрочное примечание на стр. 524 их работы [5].

W_{H^+}—теплота гидратации протона, I_H —теплота ионизации атома водорода, φ_{e^-}—энергия выхода электрона из металла, φ_{Me-H} — энергия связи металла с водородом.

Уравнение (2), однако, неправильно, так как при его выводе не было принято во внимание, что газовая среда является изолятором и разные точки этой среды при электростатическом равновесии, вообще говоря, находятся при различном потенциале.

Рассмотрим два различных металла I и II, погруженные в раствор кислоты и функционирующие как водородные электроды (рис. 1); над раствором — атмосфера водорода. Пусть оба электрода имеют одинаковый потенциал, а именно — потенциал обратимого водородного электрода, отвечающий данному давлению водорода и данной концентрации кислоты; таким образом система находится в равновесии, которое, согласно выше сказанному, не нарушится, если мы установим между обоими металлами проводящее металлическое соединение. Мы можем провести разряд иона водорода с образованием атома, адсорбированного на металле I, следующим путем (в этом и следующем параграфе все энергетические величины выражены в электроновольтах):

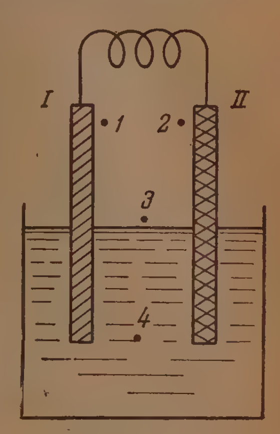


Рис. 1

1) Переводим протон из точки в растворе *4* в точку над раствором у его поверхности *3**. При этом поглощается тепло, равное теплоте гидратации W_{H^+}.

2) Переводим электрон из металла I в точку у поверхности этого металла *1*. При этом поглощается тепло $(\varphi_{e-})_I$.

3) Переводим протон из точки у поверхности раствора *3* в точку у поверхности первого металла *1*. Величина потенциала в этих точках различна. Разность потенциалов между точкой у поверхности металла, находящегося в равновесии с раствором, и точкой у поверхности раствора мы будем называть, в соответствии с терминологией, рекомендованной международным комитетом по электрохимической кинетике и термодинамике [17], Вольта-потенциалом металл — раствор**. Обозначим ее для случая металла I $V_{I\,S}$. При указанном переносе протона мы, следовательно, затрачиваем работу, равную $V_{I\,S}$. Такое же количество работы мы затратили бы, если бы перевели электрон из точки *1* в точку *3*. На основании формулы Гиббса — Гельмгольца количество поглощенного тепла равно $\left(V_{I\,S} - T\frac{dV_{I\,S}}{dT}\right)$.

4) Теперь у нас протон и электрон находятся рядом и мы можем их соединить в атом Н. При этом выделяется тепло I_H.

5) Атом Н адсорбируем на металле I, что дает тепловой эффект $(\varphi_{Me-H})_I$.***

Суммарное количество полученной энергии Q_I определяется равенством

$$Q_I = -W_{H^+} - (\varphi_{e^-})_I - \left(V_{I\,S} - T\frac{dV_{I\,S}}{dT}\right) + I_H + (\varphi_{Me-H})_I. \quad (3)$$

Проведя аналогично процесс разряда иона водорода с образованием атома Н, адсорбированного на металле II, получим энергию

$$Q_{II} = -W_{H^+} - (\varphi_{e^-})_{II} - \left(V_{II\,S} - T\frac{dV_{II\,S}}{dT}\right) + I_H + (\varphi_{Me-H})_{II}. \quad (4)$$

Здесь $V_{II\,S}$ — Вольта-потенциал металл II — раствор, т. е. разность потенциалов в точке *2* у поверхности металла II и в точке *3* у поверхности раствора.

---

* Термин «у поверхности» означает, что расстояние между рассматриваемой точкой и границей раздела мало по сравнению с геометрическими размерами системы, но велико по сравнению с радиусом действия молекулярных сил и сил электрического изображения.

** Предполагается, что φ_{Me-H} включает, наряду с энергией связи Ме—Н, также разность теплот смачивания водой поверхности металла, покрытой водородом, и чистой поверхности металла.

*** Величины эти часто называются также контактными разностями потенциалов. Однако мы не будем здесь пользоваться этим обозначением, так как в термин «контактная разность потенциалов» вкладывается иногда и другое содержание.

Отсюда

$$Q_{II} - Q_I = (\varphi_{Me-H})_{II} - (\varphi_{Me-H})_I - [(\varphi_{e^-})_{II} - (\varphi_{e^-})_I] -$$

$$- (V_{IIS} - V_{IS}) + T\left(\frac{dV_{IIS}}{dT} - \frac{dV_{IS}}{dT}\right). \qquad (5)$$

Как известно, разница энергий выхода электронов из металлов равна Вольта-потенциалу между этими металлами. Поэтому

$$(\varphi_{e^-})_{II} - (\varphi_{e^-})_I = V_{II\text{-}I}, \qquad (6)$$

где $V_{II\text{-}I}$ — Вольта-потенциал между металлами II и I, т. е. разница потенциалов в точках *2* и *1*.

Легко видеть, что

$$V_{IIS} - V_{IS} = V_{II\text{-}I}. \qquad (7)$$

Величина $V_{II\text{-}I}$, как известно, практически не зависит от температуры (как и величины φ_{e^-}); поэтому из уравнения (7) следует, что $\frac{dV_{II\,S}}{dT} = \frac{dV_{I\,S}}{dT}$.

Таким образом

$$Q_{II} - Q_I = (\varphi_{Me-H})_{II} - (\varphi_{Me-H})_I, \qquad (8)$$

что согласуется с трактовкой, приведенной в статье Хориути и Поляни.

Ошибка О. М. Полторака, как можно видеть из сопоставления применяемого им уравнения (2) с правильными уравнениями (3) и (4), произошла вследствие неучета Вольта-потенциалов металл — раствор.

Для полноты укажем, что теплота гидратации W_{H^+} включает в себя два слагаемых — энергию взаимодействия растворенного протона с окружающими его молекулами воды и изменение энергии при прохождении заряда протона сквозь двойной слой на границе раствор — газовая фаза. Таким образом, W_{H^+} есть так называемая «реальная» теплота гидратации. (Первое из указанных слагаемых называют иногда «идеальной» теплотой гидратации, оно недоступно измерению).

Уравнение, эквивалентное правильному уравнению (3) $\left(\text{но без члена } T\,\frac{dV}{dT}\right)$, было впервые опубликовано в трудах конференции, происходившей в 1929 г., в докладе И. А. Казарновского [18], со ссылкой на сообщение Фрумкина. Уравнение, приведенное И. А. Казарновским, отличается от уравнения (3) тем, что относится к иону металла, поэтому в нем вместо величины φ_{Me-H} фигурирует теплота сублимации металла. При этом уже было подчеркнуто, что величина W_{Me^+}, фигурирующая в уравнении, является реальной теплотой гидратации в разъясненном выше смысле, а также, что уравнение содержит Вольта-потенциал металл — раствор, а не скачок потенциала на границе металл — раствор.

Необходимость учета Вольта-потенциалов при энергетических расчетах электрохимических величин, в которые входят энергии гидратации ионов и работы выхода электронов, неоднократно подчеркивалась в современной литературе (см., напр., [19]).

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ УРАВНЕНИЯ БРЕНСТЕДА В ТЕОРИИ ЗАМЕДЛЕННОГО РАЗРЯДА

В недавней статье [8] было показано, что установленное Хориути и Поляни соотношение между теплотой адсорбции водорода на металле и энергией активации разряда на этом металле непосредственно следует из трактовки водородного электрода как кислоты (в смысле Бренстеда), предложенной Фрумкиным еще в 1932 г. [3] и послужившей отправным пунктом для рассмотрения Хориути и Поляни*.

Возражения О. М. Полторака против этого вывода сводятся к тому, что вывод якобы предполагает равновесие между ионами водорода в растворе и его атомами, адсорбированными на электроде, как это принимается в теориях замедленной десорбции и, следовательно, означает отказ от теории замедленного разряда.

В действительности вывод не содержит этого предположения. Вообще, вопрос о соотношении скоростей стадий разряда и десорбции не имеет отношения к вопросу о зависимости энергии активации разряда от энергии связи атома водорода с металлом. Очевидно, вывод закономерностей, относящихся к стадии разряда, не требует никаких предположений о скорости десорбции, являющейся другим, независимым процессом. Поэтому замечания О. М. Полторака ошибочны.

---

* Согласно О. М. Полтораку, «уравнение Бренстеда является аналитической записью графического построения Хориути и Поляни». В действительности уравнение Бренстеда было получено в результате обобщения опытного материала в области кислотно-щелочного катализа и правильность его ни в какой мере не связана с законностью истолкования, которое было дано ему методом потенциальных кривых Хориути и Поляни. Применение уравнения Бренстеда к проблеме водородного перенапряжения [3] также предшествовало работе Хориути и Поляни.

При криктике вывода А.Н. Фрумкина О.М.Полторак искажает его содержание. Как совершенно ясно указано в [8] на стр. 1858, фигурирующая в выводе величина c_H, введенная для того, чтобы выразить «константу основности» электрода через φ_{Me-H}, является в этом случае значением «поверхностной концентрации водорода, которое установилось бы при отсутствии процессов перехода атомов водорода в молекулы, т. е. при наличии равновесия между ионами в растворе и атомами на поляризованном электроде». Так как согласно теории замедленного разряда при протекании процесса электролиза такое равновесие не осуществляется, то величина c_H в уравнении (7) цитированной работы,в отличие от величины c_H в уравнениях Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, вовсе не равна концентрации адсорбированного водорода, реально устанавливающейся в условиях стационарного протекания электролиза и зависящей от соотношения скоростей стадий разряда и десорбции. Несмотря на полную ясность в изложении этого вопроса в [8], О. М. Полторак считает возможным утверждать, что «в уравнении (17) (то же, что уравнение (7) у Фрумкина,—*авт.*) c_H — действительная стационарная концентрация атомов водорода на электроде» и отсюда сделать вывод относительно «отказа от представления о замедленности разрядки» в [8].

Приведенный в [8] на стр. 1858 вывод касается вопроса о зависимости перенапряжения от величины φ_{Me-H} для данной плотности тока при постоянном составе раствора и, в частности, постоянной концентрации ионов водорода. Очевидно, что в этом случае при изменении природы металла перенапряжение и потенциал меняются на одинаковую величину и в соотношениях между c_H и φ_{Me-H} можно с одинаковым правом пользоваться величинами перенапряжения и потенциала. По этой же причине величина концентрации ионов водорода опущена в уравнении статьи [8], в котором дается выражение для величины плотности тока в зависимости от константы основности электрода. Высказывания О. М. Полторака о термодинамической ошибке, якобы допущенной Фрумкиным, лишены, таким образом, всякого основания.

Как было показано в [8], из теории замедленного разряда можно получить соотношение

$$\eta = \text{const} - \varphi_{Me-H} \tag{9}$$

между перенапряжением и энергией связи (при постоянных плотности тока и составе раствора), в то время как теория Н. И. Кобозева при последовательном ее развитии приводит к другим соотношениям между η и φ_{Me-H}, явно противоречащим опыту. О. М. Полторак утверждает, что это различие в результатах расчета связано с вышеупомянутой мнимой термодинамической ошибкой. В действительности оно целиком обусловлено различной интерпретацией физического смысла величины c_H в теории замедленного разряда и в теории Н. И. Кобозева*.

---

* Покажем еще, что результат, выраженный уравнением (9), можно получить при помощи уравнения Бренстеда и в более общем виде, включающем также зависимость плотности тока от концентрации ионов водорода $[H_3O^+]$. Для этого в соотношение между c_H и $[H_3O^+]$ нужно ввести величину потенциала электрода:

$$c_H = \text{const}\, e^{-\varphi F/RT} e^{\varphi_{Me-H} F/RT} [H_3O^+]. \tag{a}$$

Для «константы основности» электрода K_B находим, как и в [8],

$$K_B = \text{const}\,\frac{c_H}{[H_3O^+]} = \text{const}\; e^{-\varphi F/RT}\, e^{\varphi_{Me-H} F/RT}. \tag{b}$$

Согласно уравнению Бренстеда, константа скорости присоединения протона к основанию, т. е. к свободной от адсорбированного водорода поверхности электрода, k пропорциональна K_B^α, где $0 < \alpha < 1$.

$$k = gK_B^\alpha. \tag{c}$$

Из (b) и (c) для скорости разряда иона H_3O^+ находим выражение

$$i = k[H_3O^+] = \text{const}\,[H_3O^+]\, e^{-\alpha\varphi F/RT} e^{\alpha\varphi_{Me-H} F/RT}. \tag{d}$$

Из (d) следует

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{\alpha F}\ln i + \frac{RT}{\alpha F}\ln [H_3O^+] + \varphi_{Me-H} \tag{e}$$

и, следовательно,

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F}\ln i - \frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{RT}{F}\ln [H_3O^+] - \varphi_{Me-H}. \tag{f}$$

В уравнение (f) не входит величина ψ_1, так как в нашем выводе мы не делали различия между объемной и поверхностной концентрацией ионов H_3O^+. В остальном уравнение (f) передает зависимость перенапряжения от i, $[H_3O^+]$ и φ_{Me-H} в соответ-

Для полноты отметим еще следующее. О. М. Полторак полагает, что в рассмотренной выше трактовке факторов, определяющих зависимость теплового эффекта разряда ионов водорода от природы металла, различные металлы сравниваются «при одинаковой силе тока». В действительности сравнение производится, как разъяснено выше, при одинаковом потенциале. Сравнение при одинаковой силе тока вообще не имеет смысла. Поэтому будем считать, что О. М. Полторак имеет в виду одинаковую плотность тока. При одинаковой плотности тока, если предэкспоненциальный фактор в уравнении Аррениуса для разряда ионов одинаков на разных металлах (как можно ожидать из теоретических соображений [9]), энергия активации на разных металлах одинакова. Тогда, в соответствии с трактовкой Хориути и Поляни, должны равняться и тепловые эффекты разряда на различных металлах, а вовсе не отличаться на φ_{Me-H}, как утверждает О. М. Полторак при изложении выводов Хориути и Поляни.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ПРИ ЭЛЕМЕНТАРНОМ АКТЕ РАЗРЯДА ИОНА ВОДОРОДА

Рассмотрим теперь утверждения О. М. Полторка об ошибочности вывода значения теплового эффекта разряда H_3O^+ у Темкина [7].

Согласно Темкину, процесс разряда

$$H_3O^+ \text{ (в растворе)} + e^- \text{ (в электроде)} = H \text{ (адсорб.)} + H_2O \text{ (жидк.)}, \quad (10)$$

проводимый при перенапряжении η, сопровождается выделением тепла (в калориях)

$$Q = \lambda + q + F\eta. \quad (11)$$

При этом λ обозначает количество тепла, выделяющегося при процессе

$$^1/_2\, H_2 \text{ (газ)} = H \text{ (адсорб.)}, \quad (12)$$

т. е. теплоту адсорбции $^1/_2$ моля H_2 на электроде, погруженном в раствор, а q определяется уравнением

$$q = T\Delta S, \quad (13)$$

где ΔS обозначает изменение энтропии при электродном процессе

$$^1/_2\, H_2 \text{ (г, 1 атм.)} + H_2O \text{ (жидк.)} = H_3O^+ \text{ (в растворе)} + e^- \text{ (в электроде)}. \quad (14)$$

О. М. Полторак предлагает вместо уравнения (11) следующее выражение для теплового эффекта разряда иона водорода:

$$Q = -F\varphi_{равн} + \lambda + q + F\eta. \quad (15)$$

Здесь $\varphi_{равн}$ обозначает потенциал обратимого водородного электрода *.

Применение закона Гесса показывает, что сущность разногласия сводится к следующему.

Согласно Темкину, если электродный процесс (14) проводится обратимо, т. е. если $\eta = 0$, то он сопровождается поглощением тепла в количестве q. Это положение непосредственно следует из определения энтропии, в соответствии с которым при изотермическом обратимом процессе изменение энтропии $\Delta S = \frac{q}{T}$, где q — количество поглощенного тепла.

Согласно Полтораку, процесс (14) при $\eta = 0$ сопровождается поглощением тепла в количестве $-F\varphi_{равн} + q$.

Чтобы разъяснить этот вопрос, разовьем более полно трактовку, намеченную в статье Темкина [7].

При термодинамическом рассмотрении электрохимических процессов целесообразно, наряду с химическими потенциалами μ_i, ввести электрохимические потенциалы $\tilde{\mu}_i$, как это было предложено Гуггенгеймом и, независимо от него, Бренстедом.

ствии с теорией замедленного разряда. При $i = \text{const}$ и $[H_3O^+] = \text{const}$ уравнение (I) переходит в уравнение (9). Таким образом, в противоположность утверждениям О. М. Полторака, применяя уравнение Бренстеда к поляризованному электроду, можно вывести все количественные соотношения теории замедленного разряда.

* В соответствующем уравнении статьи О. М. Полторака вместо $\varphi_{равн}$ фигурирует $(\varphi_{равн} - \chi)$. Так как, однако, смысл величины χ в этой статье не разъяснен, мы ее опускаем. Мы не рассматриваем также ошибочные замечания О. М. Полторака о знаке q (который ясно указан в статье Темкина), поскольку в дальнейших выводах О. М. Полторака эти замечания фактически не используются.

По определению указанных авторов

$$\widetilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F\psi, \tag{16}$$

где z_i — отношение заряда частицы компонента X_i к элементарному электрическому заряду, ψ — электрический потенциал в месте, где находится частица.

К этому следует добавить, что зависимость $\widetilde{\mu}_i$ от ψ создается исключительно зависимостью энергии частицы от потенциала, энтропия же от потенциала не зависит. Поэтому если мы введем величину — парциальное мольное электрохимическое теплосодержание компонента X_i, которое мы будем обозначать $\widetilde{H}_i$, наряду с парциальным мольным химическим теплосодержанием H_i, то эти величины будут связаны уравнением

$$\widetilde{H}_i = H_i + z_i F\psi. \tag{17}$$

Различать электрохимическую и химическую величины для парциальной моль-энтропии не имеет смысла.

Далее, введем изменение при реакции электрохимической свободной энергии Гиббса $\Delta\widetilde{G}$, определяемое как разность между суммой электрохимических потенциалов продуктов реакции и такой же суммой для исходных веществ, в отличие от химической величины ΔG, определяемой аналогично при помощи химических потенциалов.

Для электродного процесса, связанного с освобождением z электронов и протекающего при скачке потенциала электрод — раствор, равном φ,

$$\Delta\widetilde{G} = \Delta G - zF\varphi, \tag{18}$$

так как для всех участников процесса, кроме электронов, $\widetilde{\mu} = \mu$ (поскольку мы принимаем в растворе $\psi = 0$), а для электронов в металле (где $\psi = \varphi$)

$$\widetilde{\mu}_{e_-} - \mu_{e_-} = F\varphi. \tag{19}$$

Аналогично введем изменения электрохимического и химического теплосодержаний при реакции $\Delta\widetilde{H}$ и ΔH, как разность сумм величин $\widetilde{H}_i$, или, соответственно, H_i для продуктов реакции и исходных веществ.

На основании уравнения (17) соотношение между $\Delta\widetilde{H}$ и ΔH для электродного процесса вполне аналогично уравнению (18):

$$\Delta\widetilde{H} = \Delta H - zF\varphi. \tag{20}$$

Для электрохимических процессов величины $\Delta\widetilde{G}$ и $\Delta\widetilde{H}$ играют такую же роль, как величины ΔG и ΔH для химических процессов с участием незаряженных частиц Условием равновесия при электрохимических процессах является равенство

$$\Delta\widetilde{G} = 0. \tag{21}$$

Количество тепла, поглощаемое при электрохимическом процессе, равно увеличению электрохимического теплосодержания $\Delta\widetilde{H}$. Величины $\Delta\widetilde{G}$ и $\Delta\widetilde{H}$ связаны равенством

$$\Delta\widetilde{G} = \Delta\widetilde{H} - T\Delta S, \tag{22}$$

где ΔS — изменение энтропии при электрохимическом процессе.

Из уравнений (18) и (21) следует, что для электродного процесса

$$\Delta G = zF\,\varphi_{\text{равн}}. \tag{23}$$

Таким образом, уравнение (18) можно представить в следующем виде:

$$\Delta\widetilde{G} = zF(\varphi_{\text{равн}} - \varphi). \tag{24}$$

Введем перенапряжение при помощи определения

$$\eta = \varphi_{\text{равн}} - \varphi, \tag{25}$$

тогда

$$\Delta\widetilde{G} = zF\eta. \tag{26}$$

В частности, для процесса (14)

$$\Delta\widetilde{G} = F\eta, \tag{27}$$

поскольку $z = 1$.

Таким образом уравнение (22) в применении к процессу (14) дает

$$\Delta\widetilde{H} = F\eta + T\Delta S. \tag{28}$$

Именно это выражение для количества тепла, поглощаемого при процессе (14) (или выделяемого при обратном процессе), используется в статье Темкина. В частности, при равновесном потенциале электрода (т. е. при $\eta = 0$):

$$\Delta\widetilde{H}_{\varphi=\varphi_{\text{равн}}} = T\Delta S; \qquad (29)$$

а при отсутствии скачка потенциала между электродом и раствором (т. е. когда согласно уравнению (25) $\eta = \varphi_{\text{равн}}$)

$$\Delta\widetilde{H}_{\varphi=0} = \Delta H = F\varphi_{\text{равн}} + T\Delta S. \qquad (30)$$

Сравнивая полученное выражение для ΔH с вытекающей из уравнения (15) О. М. Полторака величиной $(-F\varphi_{\text{равн}} + q)$ для количества тепла, поглощаемого в процессе (14) при $\eta = 0$, мы видим, что они отличаются лишь знаком у $F\varphi_{\text{равн}}$. Вывод уравнения (15) в статье О. М. Полторака весьма громоздок, так как содержит излишние звенья цикла, связанные с использованием ошибочного уравнения (2). По смыслу вывода, О. М. Полторак считает количество тепла, поглощаемое в процессе (14) при $\eta = 0$, равным приросту химического теплосодержания ΔH; следовательно, в его формуле, если принять предлагаемую им трактовку, знак «—» величины $F\varphi_{\text{равн}}$ должен быть заменен на «+». Таким образом основной источник ошибки О. М. Полторака состоит в том, что количество тепла, поглощаемое при $\varphi = \varphi_{\text{равн}}$, он считает равным ΔH, а не $\Delta\widetilde{H}$, в то время как в действительности различие между ΔH и $\Delta\widetilde{H}$ исчезает лишь при $\varphi = 0$. К этому добавляется указанная ошибка в знаке.

Наше изложение по необходимости несколько абстрактно, так как относится к отдельному электродному процессу и поэтому оперирует величинами, не доступными непосредственному измерению. Чтобы сделать наглядным смысл использованного нами способа рассмотрения, применим его к гальванической цепи. В этом случае количество тепла, поглощаемое (или выделяемое) при протекании реакции, может быть непосредственно определено в калориметрическом опыте.

В качестве примера возьмем гальваническую цепь

$$Zn / ZnCl_2(aq.) \parallel HCl(aq.) / H_2, Pt, \qquad (31)$$

причем диффузионный потенциал на границе растворов будем предполагать элиминированным.

Реакцию в цепи (31) обычно записывают следующим образом:

$$Zn\,(\text{тв.}) + 2HCl\,(\text{раств.}) = ZnCl_2\,(\text{раств.}) + H_2\,(\text{газ}). \qquad (32)$$

Изменение химического теплосодержания при реакции (32), $\Delta H_{\text{цепь}}$, которое может быть найдено из термохимических данных, равно количеству тепла, поглощаемому при простом растворении цинка в соляной кислоте (фактически тепло выделяется, так что $\Delta H_{\text{цепь}}$ отрицательно).

Такой же тепловой эффект мы получим в цепи (31), если замкнем ее накоротко, так что реакция (32) будет протекать без совершения полезной внешней работы (будет лишь произведена небольшая работа, связанная с изменением объема при реакции, которую мы не включаем в полезную работу).

Если, однако, мы заставим цепь (31) совершить полезную работу (например, посредством электрического мотора поднять груз), то количество поглощаемого тепла изменится и, следовательно, перестанет быть равным $\Delta H_{\text{цепь}}$.

Цепь совершает максимальную полезную работу, когда она работает обратимо, т. е. когда скачки потенциала на границах электрод—раствор равны соответствующим равновесным значениям.

В этих условиях количество поглощаемого тепла равно $T\Delta S_{\text{цепь}}$, где $\Delta S_{\text{цепь}}$ — изменение энтропии при реакции (32).

Мы привели здесь эти элементарные положения, так как обычное изложение их может все же дать повод к недоумению — каким образом тепловой эффект одной и той же реакции (32) имеет в разных случаях различное значение и то отвечает, то не отвечает величине $\Delta H_{\text{цепь}}$? Можно в ответ сослаться на закон сохранения энергии, согласно которому разность количества поглощенного тепла и произведенной работы (выраженной в тепловых единицах) должна быть постоянна. Однако сущность рассматриваемых явлений этим недостаточно раскрывается.

Применим теперь развитый выше способ рассмотрения. Заметим прежде всего, что для того, чтобы присоединить цепь (31) к электромотору или каким-либо другим способом использовать ее для получения полезной работы, нам придется воспользоваться проводами, например медными. Вообще, правильно разомкнутая гальваническая цепь должна на обоих концах иметь одинаковые фазы. Поэтому лишь следующая запись цепи

$$Cu / Zn / ZnCl_2(aq.) \parallel HCl(aq.) / H_2, Pt / Cu, \qquad (33)$$

(или эквивалентная ей) является полной. Пусть медные провода присоединены к медным же обкладкам конденсатора.

При функционировании цепи происходит перенос электронов из меди, присоединенной к цинковому электроду, в медь, присоединенную к водородному электроду. Уравнение (32), следовательно, для рассматриваемой разомкнутой цепи должно быть заменено следующим:

$$\begin{gathered}\mathrm{Zn}\,(\text{тв.}) + 2\mathrm{HCl}\,(\text{раств.}) + 2e^-\,(\text{в Cu, присоед. к Zn}) = \\ = \mathrm{ZnCl_2}\,(\text{раств.}) + \mathrm{H_2}\,(\text{газ}) + 2e^-\,(\text{в Cu, присоед. к Pt, } \mathrm{H_2}).\end{gathered} \tag{34}$$

Будем предполагать, как это обычно делается в химической термодинамике, что в реакцию вступают весьма малые количества веществ, а соответствующие эффекты пересчитываются на количества веществ, отвечающие уравнению реакции. При этих условиях потенциалы обкладок конденсатора будут постоянными в ходе реакции. Обозначим потенциал в меди, присоединенной к цинку, через ψ', а в меди, присоединенной к водородному электроду, через ψ''. Тогда, вычисляя изменение электрохимического теплосодержания $\Delta\tilde{H}_{\text{цепь}}$, отвечающего реакции (34), с учетом потенциала, при котором находятся электроны — продукты реакции и электроны — исходные вещества, мы получим

$$\Delta\tilde{H}_{\text{цепь}} = \Delta H_{\text{цепь}} - 2F(\psi'' - \psi'). \tag{35}$$

Величина $\Delta\tilde{H}_{\text{цепь}}$ определяет количество тепла, поглощаемое в цепи. Если цепь замкнута накоротко, то $\psi'' = \psi'$ и $\Delta\tilde{H}_{\text{цепь}} = \Delta H_{\text{цепь}}$. Если цепь работает обратимо, то $\psi'' - \psi' = E$, т. е. электродвижущей силе цепи.

Так как $-2FE = \Delta G_{\text{цепь}}$, то в этом случае

$$\Delta\tilde{H}_{\text{цепь}} = \Delta H_{\text{цепь}} - \Delta G_{\text{цепь}} = T\Delta S_{\text{цепь}}.$$

Реакция в гальванической цепи не совершает полезной механической работы непосредственно (в отличие, например, от химической реакции, проводимой при помощи «ящика Вант-Гоффа»); она дает электрическую потенциальную энергию. Последнюю, конечно, можно использовать для производства работы или превратить в другие виды энергии, но эти превращения могут быть полностью отделены от процессов в гальванической цепи.

Аналогия между соотношениями для гальванической цепи и полученными выше соотношениями для отдельного электрода очевидна.

Для обратимо работающей цепи $\Delta\tilde{H}_{\text{цепь}} = T\Delta S_{\text{цепь}}$, для обратимо функционирующего электрода $\Delta\tilde{H} = T\Delta S$. Для короткозамкнутой цепи $\Delta\tilde{H}_{\text{цепь}} = \Delta H_{\text{цепь}}$, для электрода при $\varphi = 0$ (при «абсолютном нуле потенциала») $\Delta\tilde{H} = \Delta H$.

Попробуем, следуя О. М. Полтораку, принять, что поглощение тепла, сопровождающее электродный процесс, происходящий при равновесном потенциале, равно $-F\varphi_{\text{равн}} + T\Delta S$, где ΔS — изменение энтропии при электродном процессе.

В таком случае количество тепла, поглощаемое в элементе (31) в условиях, когда оба электрода функционируют при равновесных значениях скачка потенциала электрод — раствор, т. е. в условиях, когда элемент работает обратимо, будет определяться разностью

$$[-F(\varphi_{\text{равн}})_{\mathrm{Zn}} + T(\Delta S)_{\mathrm{Zn}}] - [-F(\varphi_{\text{равн}})_{\mathrm{H_2}} + T(\Delta S)_{\mathrm{H_2}}],$$

где $(\varphi_{\text{равн}})_{\mathrm{Zn}}$ — значение $\varphi_{\text{равн}}$ для цинкового электрода и т. д. Эта разность равна

$$[-F(\varphi_{\text{равн}})_{\mathrm{Zn}} + F(\varphi_{\text{равн}})_{\mathrm{H_2}}] + T\Delta S_{\text{цепь}},$$

где $\Delta S_{\text{цепь}}$ — изменение энтропии при реакции (32).

Так как количество тепла, поглощаемого в обратимо работающем элементе, равно $T\Delta S_{\text{цепь}}$, то мы приходим к выводу, что $(\varphi_{\text{равн}})_{\mathrm{Zn}} = (\varphi_{\text{равн}})_{\mathrm{H_2}}$.

Хотя нам неизвестны отдельные скачки потенциала на границах электрод—раствор, но мы можем с несомненностью утверждать, что на разных электродах они различны. Разность $(\varphi_{\text{равн}})_{\mathrm{H_2}} - (\varphi_{\text{равн}})_{\mathrm{Zn}}$ равна величине E, уменьшенной на отдельный скачок потенциала (Гальвани-потенциал) на границе цинк—платина. Таким образом, ошибочность утверждения О. М. Полторака делается очевидной.

Невозможность равенства величины $\varphi_{\text{равн}}$ для различных электродов следует уже из того, что для одинаковых электродов, но при различной концентрации потенциал-определяющих ионов, $\varphi_{\text{равн}}$ различны.

Заметим еще, что так как для двух металлов разность величин λ равна разности величин φ_{Me-H}*, а q не зависит от природы металла, служащего водородным электродом, то уравнение (11) непосредственно приводит к уравнению (8), обоснованному выше; уравнение (15) при сопоставлении с (8) вновь дает в качестве следствия равенство отдельных скачков потенциала $\varphi_{равн}$ для различных границ электрод—раствор.

Таким образом доказана правильность уравнения (11). Оно выражает Q как функцию η. Используя уравнения (13), (25) и (30), преобразуем его в следующее уравнение

$$Q = \Delta H + \lambda - F\varphi, \tag{36}$$

дающее Q как функцию φ.

Учитывая приближенный характер расчетов, связанных с потенциальными кривыми, в этих расчетах можно пренебрегать отличием тепловых эффектов при комнатной температуре от их значений при $T = 0$, обусловленным разностями сумм теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ. В этом приближении величина Q, согласно уравнению (36), может быть принята независимой от температуры, если при изменении температуры поддерживается постоянное значение скачка потенциала электрод — раствор φ.

Для приближенного рассмотрения энергетических соотношений при элементарном акте реакции (10), следуя Хориути и Поляни, строят потенциальные кривые, выражающие энергию начального состояния, т. е. иона H_3O^+ в сочетании с электроном в электроде, и конечного состояния, т. е. адсорбированного на электроде атома H и молекулы H_2O, как функцию координаты протона, переходящего из иона H_3O^+ в адсорбированное состояние.

Первую из указанных кривых Хориути и Поляни, а за ними и другие авторы, не точно определяют как потенциальную кривую иона; следует учитывать, что начальное состояние наряду с ионом включает электрон в металле.

Разность ординат минимумов указанных потенциальных кривых должна равняться тепловому эффекту рассматриваемого процесса, т. е. величине Q.

Из уравнения (36) видно, что Q является функцией φ, так что относительное расположение потенциальных кривых изменяется при изменении скачка потенциала металл — раствор. Этим, согласно Хориути и Поляни, создается зависимость энергии активации процесса разряда от φ.

При постоянном φ мы получаем одну и ту же диаграмму для разных температур. Так как, однако, величина φ недоступна измерению, в [7] строится энергетическая диаграмма не для заданного φ, а для заданного η. Из уравнения (11) видно, что при таком построении разность уровней минимумов потенциальных кривых определяется, наряду с другими, величиной $q = T\Delta S$. Вследствие этого для каждой температуры мы получаем свою диаграмму (величину ΔS можно считать не зависящей от температуры в том же приближении, в каком ΔH и λ не зависят от температуры). Разность минимумов кривых зависит также от концентрации ионов H_3O^+, а если не принимать, что $p_{H_2} = 1$ атм, то и от давления водорода.

В этом, а также в том обстоятельстве, что вообще величина термодинамического характера $T\Delta S$ входит в построение энергетической диаграммы элементарного акта реакции, нет ничего удивительного, если не забывать, что диаграмма строится для данного значения $\eta = \varphi_{равн} - \varphi$, и поэтому включает, наряду с величинами, характеризующими элементарный процесс, также величину $\varphi_{равн}$, имеющую термодинамическую природу.

Поскольку величина $q = T\Delta S$ относится к отдельному электроду, она не может быть непосредственно измерена. Задача нахождения q для отдельного электрода относится к кругу задач, связанных с проблемой «абсолютных потенциалов». Как указано в [7],

$$q = -FT\frac{\partial \varphi_{равн}}{\partial T}. \tag{37}$$

Поэтому построение описанной энергетической диаграммы неосуществимо (без решения проблемы «абсолютных потенциалов») не только для данного φ, но и для данного η. Но если мы опустим минимум потенциальной кривой, отвечающий начальному состоянию процесса (10), на величину q, энергия активации W увеличится на αq, так что из теоретического построения можно определить величину $A = W + \alpha q$ для данного η. Вместе с тем, как показано в [7], величина A может быть непосредственно вычислена из опытных данных, так что результаты теоретического построения могут быть сравнены с опытом без решения проблемы абсолютных потенциалов.

Этот основной вывод работы [7] О. М. Полторак пытается оспаривать, опираясь на предложенное им несостоятельное уравнение (15).

---

* $\lambda = \varphi_{Me-H} - 0{,}5\, D_{H_2}$, где D_{H_2} — теплота диссоциации H_2 на атомы (здесь φ_{Me-H} в калориях).

О ВЫЧИСЛЕНИИ ВЕЛИЧИНЫ α

Значительное место в статье О. М. Полторака уделено попыткам доказательства невозможности получить значение $\alpha = 0,5$ из теории замедленного разряда, которая, по О. М. Полтораку, с необходимостью приводит к $\alpha = 1$. Указание О. М. Полторака о том, что метод расчета Хориути и Поляни [5] не дает опытного значения $\alpha = 0,5$, повторяет лишь то, что было уже давно замечено О. А. Есиным и В. А. Кожеуровым [6]. При рассмотрении условий разряда водорода на ртути О. М. Полторак воспроизводит однако ошибку, сделанную ранее Н. И. Кобозевым, а именно: приравнивает энергию адсорбции атома Н на ртути энергии связи в газообразном гидриде HgH, т. е. 8,5 ккал. Хотя в статьях Фрумкина, З. А. Иофа и В. С. Багоцкого [8,20] уже дважды было показано, что для этого нет никаких оснований, приходится еще раз вернуться к этому вопросу. В качестве подтверждения существования зависимости между энергиями адсорбции Н на металлах и энергиями связи в гидридах MeH Н. И. Кобозев [21] ссылается на приближенно линейное соотношение между постоянной a уравнения Тафеля, зависящей от энергии адсорбции Н, и упомянутой энергией связи. Соотношение это иллюстрируется графиком на стр. 124 цитированной работы Н. И. Кобозева, построенным по точкам, относящимся к Hg, Cd, Zn, Ag и Cu. Иная картина получается, однако, если сопоставить значения a для всех металлов, для которых известны энергии связи газообразных гидридов. Величины энергий связи на рис. 2 взяты из последней имеющейся в литературе сводки [22], значение a для Bi из работы [23] * для Au из работы [24], остальные значения из сводки в [12]. Использованная величина энергии связи в SnH является верхним пределом и, возможно, несколько завышена. Пунктирная прямая на рис. 2 проведена по Н. И. Кобозеву. Как видно, приближенное совпадение у Н. И. Кобозева было обусловлено только совершенно произвольным выбором опытных значений; в действительности никакого простого соотношения между значениями a и энергиями связи в летучих гидридах не существует. В частности, энергия связи в летучих гидридах тех металлов, которые Н. И. Кобозев относит к группе металлов с высоким перенапряжением, может иметь как минимальное, так и максимальное значение (для Hg 8,5 ккал, а для Sn около 74 ккал). С другой стороны, для металлов Sn и Au с близкими значениями энергии связи в летучих гидридах величина a отличается на вольт. Использование значения энергии связи в HgH для построения потенциальной кривой атома Н на металлической ртути в статье О. М. Полторака является поэтому незаконным, и вывод о несовместимости этой кривой со значением $\alpha = 0,5$ бездоказательным **.

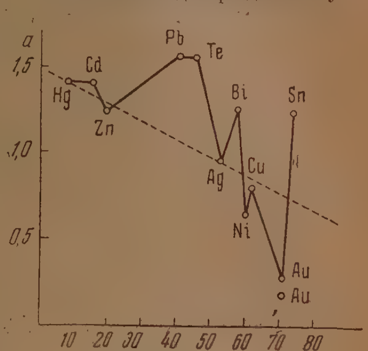


Рис. 2. Величина a и энергия связи в газообразных гидридах

При определении величины α наряду с наклоном потенциальных кривых в точке их пересечения необходимо учитывать изменение потенциала поля в зависимости от положения активированного комплекса по отношению к поверхности электрода. Это обстоятельство, на которое указывает О. М. Полторак как на что-то новое, было давно известно. Так, уже Эрдей-Груц и Вик [26] и М. Фольмер [4] именно это изменение потенциала поля рассматривали как причину того, что α оказывается равным 0,5. На неправильность допущения о параллельном перенесении потенциальной кривой иона водорода при изменении поляризации указывается и в [12] (примечание на стр. 168). Однако количественный расчет у О. М. Полторака ошибочен. О. М. Полторак считает, что кулоновская энергия H^+ при приближении к отрица-

---

* Величина a для спектрально чистого Bi в 1,15 мол. H_2SO_4 была определена А. К. Лоренцом. Полученное им значение близко к приведенному в цитированной работе.

** В более ранней статье О. М. Полторака [25] последний возражает против ориентировочного значения величины энергии адсорбции атомов Н на ртути 27 ккал, предложенного Фрумкиным, В. С. Багоцким и З. А. Иофа. О. М. Полторак считает, что при таком значении φ_{Me-H}, при $\eta = 1,3$, было бы достигнуто 99% покрытие поверхности ртути атомами водорода, что противоречит опыту. Расчет, приводимый О. М. Полтораком, основан, однако, на предположении существования равновесия между ионами H_3O^+ в растворе и адсорбированным водородом, т. е. проведен в рамках теории Н. И. Кобозева, и с точки зрения теории замедленного разряда не может быть использован для определения концентрации адсорбированного водорода, реально устанавливающейся при стационарном протекании электролиза на ртутном катоде.

тельному заряду изменяется обратно пропорционально расстоянию. В действительности ион водорода находится не в поле точечного заряда, а в поле плоского двойного слоя, в котором потенциал в первом приближении распределен линейно. Поэтому кулоновский член энергии выражается в зависимости от расстояния между центром тяжести заряда иона водорода и поверхностью электрода r не через $\varphi F \frac{r_0 - r}{r}$, где r_0 равновесное значение r, как это полагает О. М. Полторак, а через $\varphi F \frac{r_0 - r}{r_0}$. При $r = {}^1/_2\, r_0$ («середина двойного слоя») отсюда получается для величины этого члена ${}^1/_2\, \varphi F$, что соответствует $\alpha = 0{,}5$ (если не учитывать других эффектов), а не φF и $\alpha = 1$, как это находит О. М. Полторак.

Состояние теории элементарного акта процесса разряда таково, что она не в состоянии с уверенностью вычислить величину α. Такое положение дел является недостатком теории, однако оно неудивительно, учитывая общую неудовлетворительность существующих методов теоретического расчета энергий активации [27], в особенности для реакций в растворах. Эти методы, в лучшем случае, позволяют делать только качественные выводы.

В настоящее время теория замедленного разряда принуждена пользоваться опытной величиной α. Имеющиеся теоретические расчеты этой величины ценны, однако, тем, что помогают понять ее физический смысл. Мы предполагаем вернуться в другом месте к разбору современного состояния вопроса о теоретическом расчете величины α, который в течение последних лет несколько раз рассматривался в электрохимической литературе.

О ВЗАИМООТНОШЕНИИ МЕЖДУ РАБОТАМИ ТЕМКИНА И АГАРА

В заключение нельзя не отметить неправильное освещение в статье О. М. Полторака взаимоотношения работ Агара [28] и Темкина [7].

Агар и Темкин почти одновременно и независимо друг от друга вывели сходные уравнения, показывающие соотношение между различным образом дефинированными величинами энергии активации разряда. При формальном сходстве, между этими уравнениями имеется, однако, значительное различие по существу. Агар рассматривает соотношение между величинами E_{I} и E_{II}, для определения которых служат уравнения

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\eta} = \frac{E_{\mathrm{I}}}{RT^2} \tag{38}$$

и

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{V} = \frac{E_{\mathrm{II}}}{RT^2}\,. \tag{39}$$

Здесь V, как указывает Агар,— потенциал работающего электрода при различных температурах, измеренный против стандартного электрода, сохраняемого при постоянной температуре. Темкин рассматривает соотношение между величинами A и W, определяемыми уравнениями

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\eta} = \frac{A}{RT^2} \tag{40}$$

и

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\varphi} = \frac{W}{RT^2}\,. \tag{41}$$

Здесь φ — скачок потенциала на границе электрод—раствор.

Таким образом величина, обозначенная Агаром через E_{I}, и величина, обозначенная Темкиным через A, совпадают. Величины же E_{II} и W не совпадают, потому что требование постоянства V, содержащееся в уравнении (39), не равносильно требованию постоянства φ, содержащемуся в уравнении (41).

Сам Агар указывает, что требование постоянства V вводит в результаты, как он говорит, «некоторую неопределенность», вследствие «термоэлектрических потенциалов, возникающих в трубке, соединяющей ячейку при температуре T и стандартный электрод при T_0».

Как было разъяснено в [9] (см. приложение), «неопределенность», о которой говорит Агар, не может быть устранена каким-либо экспериментальным приемом или вычислительным путем. По порядку величины эта неопределенность отвечает разности между величинами E_{I} и E_{II}, потому что потенциалы, возникающие в растворах благодаря градиенту температуры, по порядку величины не отличаются от разности электродных потенциалов при той же разности температур, как видно из приведенных в [9] примеров.

Таким образом величина E_{II} не может служить для строгой характеристики электродного процесса.

В противоположность этому, величина W не содержит никакой неопределенности.

Ясно поэтому, что уравнение

$$A = W - \alpha FT \left(\frac{\partial \varphi_{равн}}{\partial T}\right), \quad (42)$$

полученное Темкиным, и уравнение

$$E_I - E_{II} = \alpha FT \frac{\partial V_0}{\partial T}, \quad (43)$$

полученное Агаром (V_0 — потенциал обратимого электрода при T против стандартного электрода при T_0), хотя и сходны, но не идентичны. О. М. Полторак приводит уравнение (42), т. е. уравнение, содержащее A и W (в обозначениях О. М. Полторака W_2 и W_1), а также $\varphi_{равн}$, и приписывает его Агару. Агару же О. М. Полторак приписывает заимствованное им из статьи Темкина утверждение, что из величин, входящих в уравнение (42), лишь A (в обозначениях О. М. Полторака W_2) доступна экспериментальному определению. В статье Агара такого утверждения нет и не могло быть, потому что Агар вообще рассматривал не величины A и W, а величины $E_I (= A)$ и E_{II}, которые в равной степени доступны измерению. Агар указывает, что опытные величины энергии активации разряда, приведенные в его и Боудена обзорной статье [29], суть величины E_{II}.

Таким образом О. М. Полторак приписывает Агару результаты, которые в его работе отсутствуют и имеются лишь в работе Темкина.

Уравнение (42) играет в работе Темкина роль промежуточного результата в ходе вывода. Основной результат этой работы — решение вопроса о взаимном расположении потенциальных кривых при теоретическом вычислении A — никем другим не был получен. Поэтому характеристика содержания работы Темкина, даваемая О. М. Полтораком, «графическая интерпретация уравнения Агара» лишена основания.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены возражения против теории замедленного разряда ионов водорода, выдвинутые О. М. Полтораком, и разобраны энергетические соотношения при элементарном акте разряда. Показано, что:

1) Используемая О. М. Полтораком формула Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова для теплового эффекта разряда ионов водорода ошибочна, так как не учитывает существование Вольта-потенциалов металл — раствор.

2) В противоположность утверждениям О. М. Полторака, применение уравнения Бренстеда к разряду ионов гидроксония позволяет получить правильное соотношение между перенапряжением и энергией связи водорода с металлом.

3) Тепловой эффект электродного процесса определяется изменением электрохимического теплосодержания, а не химического теплосодержания, как принимает О. М. Полторак; поэтому критика О. М. Полтораком работы Темкина [7] ошибочна.

4) При рассмотрении теоретических расчетов постоянной α О. М. Полторак принимает неверное значение энергии связи водорода со ртутью и неправильно вычисляет кулоновское взаимодействие в процессе разряда; в связи с этим его заключения о величине α неосновательны.

5) В противоположность утверждению О. М. Полторака, формулы Агара и Темкина не идентичны.

Детальный разбор всех возражений О. М. Полторака против теории замедленного разряда показывает их полную несостоятельность.

Поступила
26. II. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Полторак, Журн. физ. химии, 28, 1845, 1954.
2. T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Zs. f. phys. Chem., (A) 150, 203, 1930.
3. А. Н. Фрумкин, Zs. f. phys. Chem., (A) 160, 116, 1932.
4. М. Фольмер, Журн. физ. химии, 5, 319, 1934.
5. J. Horiuti, M. Polanyi, Acta phys. chim. URSS, 2, 505, 1935.
6. О. А. Есин, В. Кожеуров, Журн. физ. химии, 17, 4, 1943.
7. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 22, 1081, 1948.
8. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 26, 1854, 1952.

9. М. И. Темкин, Труды совещания по электрохимии 1950 г Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 181.
10. А. Н. Фрумкин, Zs. f. phys. Chem., A164, 121, 1933.
11. А. Н. Фрумкин, Труды совещания по электрохимии 1950 г., Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 21; В. С. Багоцкий, ДАН, 58, 1387, 1947.
12. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во Московского университета, 1952.
13. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 24, 244, 1950.
14. А. Н. Фрумкин, Disc. Faraday Soc., I, 57, 1947.
15. А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, 18, 23, 1943.
16. M. Evans, N. Hush, Journ. chim. phys., 49, 159, 1952.
17. P. van Rysselberghe, Zs. Elektrochem., 58, 530, 1954.
18. И. А. Казарновский, в сборнике «Свойства растворов электролитов. Пятая физико-химическая конференция», Л., 1930, стр. 187.
19. Б. В. Эршлер, Усп. химии, 21, 237, 1952; O. Klein, E. Lange, Zs. Elektrochem., 43, 570, 1937.
20. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии, 25, 1117, 1951.
21. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 124, 1952.
22. A. G. Gaydon, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic molecules, 2-е изд., 1953.
23. M. Knobel, D. Caplan, M. Eiseman, Trans. Amer. El. Soc., 43, 55, 1923.
24. M. Breiter, R. Clamroth, Zs. Elektrochem., 58, 493, 1943.
25. О. М. Полторак, Журн., физ. химии, 27, 599, 1953.
26. T. Erdey-Gruz, H. Wick, Zs. f. phys. Chem.,(A) 162, 53, 1932.
27. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1954, приложение 2.
28. J. N. Agar, Disc. Faraday Soc., I. Electrode Processes, 1947, p. 81.
29. F. P. Bowden, J. N. Agar, Ann. Rep. Chem. Soc., 35, 90, 1938.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ЭНТРОПИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Д. Н. Андреевский

В конце прошлого года появились статьи В. А. Киреева [1, 2], излагающие взгляды на роль и значение энтропии в химической термодинамике. В них можно выявить два направления:

1. Философское отыскание единства противоположностей химических и некоторых физических превращений.

2. Методически иллюстративное толкование роли энтропии в этих же процессах.

Конечно, «развитие есть «борьба» противоположностей» (Ленин). Одну из форм этой «борьбы» автор видит в том, что в процессах агрегации происходит выделение энергии и уменьшение энтропии.

Представляется несомненным, что поскольку все явления мира связаны с «энергетическими факторами» протекающих процессов — нужно ожидать, что и противоположный фактор должен быть по существу одним и тем же, хотя по форме он может быть различен.

В области химических процессов и некоторых физических явлений (испарение — конденсация, расширение газов, фазовые переходы) вполне своевременно выяснить, являются ли энергетический и энтропийный факторы противоположными вообще и компенсирующими друг друга в равновесии, как это считает В. А. Киреев.

Для простоты мы должны рассмотреть процессы, протекающие без влияния полей (гравитационного, поля межмолекулярных сил и т. д.).

С положением автора, что агрегация в широком смысле слова сопровождается уменьшением энтропии и выделением энергии, следует согласиться. Этому не противоречат случаи переагрегации (разложение взрывчатых веществ, горение графита и т. д.), а также случай расширения реального газа, где $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T > 0$, так как здесь мы имеем усложняющий фактор — поле молекулярного взаимодействия.

Наиболее ярким случаем, подтверждающим это, является процесс диссоциации сложных молекул, протекающий только с разрывом связей. Здесь энергетический фактор явно противодействует диссоциации (требуется энергия), а энтропия всегда увеличивается. Это уже не раз отмечалось в литературе, например, для процессов полимеризации.

Этим хотя и глубоким, но качественным рассуждениям автора следует придать количественный характер, который должен дать конкретизацию роли обоих факторов, наглядность сущности их и вскрыть диалектический характер 2-го закона.

Для этой цели хорошим средством является статистическая физика, дающая толкование энтропии как объемного фактора, и e-закон распределения плотности частиц в фазовом пространстве.

Именно энтропия одного моля газа устанавливается следующим соотношением:

$$\frac{S_T}{R} = \ln [e\Omega], \tag{1}$$

где

S_T — энтропия одного моля в кал/моль. град. при данной температуре и данном давлении;

R — газовая постоянная=1,987 кал/град. моль;

e — основание натуральных логарифмов;

Ω — число h-ячеек фазового пространства, приходящееся в среднем на одну молекулу газа в данном его состоянии (p, T).

Для простоты Ω в дальнейшем будет называться фазовым объемам.

Из (1) получим:

$$\Omega = \frac{e^{S_T/R}}{e}. \tag{2}$$

В состав Ω входит и объем газа в обычном пространстве в виде равноправного множителя в первой степени.

Рассмотрим вероятностную трактовку константы равновесия реакции изомеризации, протекающей изотермически и изохорно по схеме A $\rightleftarrows$ B при температуре T. Обозначим внутренние энергии и энтропии моля веществ A и B в стандартном состоянии через $\overset{\circ}{U}_{TA}$, $\overset{\circ}{U}_{TB}$, $\overset{\circ}{S}_{TA}$ и $\overset{\circ}{S}_{TB}$. Тогда по соотношению (1) фазовые объемы (числа h-ячеек, представленные в одинаковых (стандартных) состояниях в среднем для молекулы) будут

$$\Omega_A = \frac{e^{\overset{\circ}{S}_{TA}/R}}{e} \text{ и } \Omega_B = \frac{e^{\overset{\circ}{S}_{TB}/R}}{e}. \tag{3}$$

Атомам, составляющим данные молекулы, предоставлена возможность существования в виде конфигурации (молекулы) A с энергией $\overset{\circ}{U}_{TA}$ на моль, или в виде конфигурации (молекулы) B с энергией $\overset{\circ}{U}_{TB}$. Вероятности «попадания» в конфигурации A или B зависят и от энергии этих конфигураций и от количества h-ячеек, представленных в фазовом пространстве каждой конфигурации на одну молекулу в среднем.

В зависимости от энергии отношение попаданий в A и B дается выражением:

$$\frac{N_B}{N_A} = \frac{e^{-\overset{\circ}{U}_{TB}/RT}}{e^{-\overset{\circ}{U}_{TA}/RT}}. \tag{4}$$

Но числа попаданий также зависят от числа h-ячеек, доступных средней молекуле данного сорта (прямо пропорционально). То-есть по объемному (энтропийному) фактору числа попаданий в A или B даются отношением

$$\frac{N_B}{N_A} = \frac{\Omega_B}{\Omega_A} = \frac{e^{\overset{\circ}{S}_{TB}/R}}{e^{\overset{\circ}{S}_{TA}/R}}. \tag{5}$$

Действие обоих факторов дает окончательное соотношение числа молекул A и B в равновесии

$$\frac{N_B}{N_A} = K_T = e^{-\frac{\left(\Delta \overset{\circ}{U}_T - T\Delta \overset{\circ}{S}_T\right)}{RT}},$$

или

$$-RT \ln K_T = \Delta \overset{\circ}{U}_T - T\Delta \overset{\circ}{S}_T. \tag{6}$$

Эти выкладки можно иллюстрировать следующей аналогией (см. рисунок). Пусть мы забрасываем мяч в две лунки, находящиеся на разной высоте (левая часть рисунка). Чем выше лунка, тем менее вероятно попадание, и пусть это зависит по e-закону от потенциальной энергии мяча в лунке ($\overset{\circ}{U}_{TB}$ и $\overset{\circ}{U}_{TA}$). Отношение чисел попадания в лунки дается соотношением

$$K = \frac{N_B}{N_A} = \frac{e^{-\overset{\circ}{U}_{TB}/RT}}{e^{-\overset{\circ}{U}_{TA}/RT}} = e^{-\Delta \overset{\circ}{U}_T/RT}, \tag{7}$$

или

$$\ln K_T = -\frac{\Delta \overset{\circ}{U}_T}{RT}.$$

Этот случай соответствует равенству энтропии реакции — нулю ($\Delta \overset{\circ}{S}_T = 0$, так как $\Omega_B = \Omega_A = 1$ лунка). Второй случай соответствует более высокой температуре (середина рисунка).

Теперь уже для попадания мяча имеются «области» лунок A и B. Число лунок уже неодинаковое, что соответствует неодинаковому строению фазовых пространств обоих веществ и неодинаковым фазовым объемам ($\Omega_A \neq \Omega_B$). При этом зависимость попадания в «области» лунок от энергии дается уже некоторой средней высотой

лунок, показанной пунктирной линией (U°_{TA} и U°_{TB}). Отношение попаданий в области A и B дается выражением

$$\frac{N_B}{N_A} = K_T = \frac{e^{-U^{\circ}_{TB}/RT}\,\Omega_B}{e^{-U^{\circ}_{TA}/RT}\,\Omega_A} = \frac{e^{-U^{\circ}_{TB}/RT}\,e^{S^{\circ}_{TB}/R}}{e^{-U^{\circ}_{TA}/RT}\,e^{S^{\circ}_{TA}/R}}, \quad (8)$$

или

$$-RT\ln K_T = \Delta U^{\circ}_T - T\Delta S^{\circ}_T.$$

Правая часть рисунка соответствует еще более высокой температуре.

Такая интерпретация равновесия конкретна и наглядна, но она вуалирует «борьбу» противоположных факторов. Следует эту трактовку рассмотреть глубже. При перестройке конфигурации A в B происходит преобразование атомных связей. Общее число степеней свободы в обоих случаях неизменно. Если форма молекулы существенно не изменяется, то 3 поступательных и 3 вращательных степени свободы также существенно не изменяются. Но колебательные степени свободы — изменяются. Если, например, в молекуле B какая-нибудь связь стала более рыхлой (слабой), то «химическая» энергия молекулы увеличится — произойдет некоторое удаление атомов друг от друга, уменьшится силовая постоянная, понизятся частоты колебаний, соответствующих этой связи (ν_i), энергетические уровни, отличающиеся друг от друга на $h\nu_i$, станут теснее, фазовое пространство по этой связи станет богаче h-ячейками.

Это дает повышение энергии, приходящейся на эту связь (увеличение U). Вероятность попадания в область B уменьшится по e-закону, но одновременно увеличится вероятность попадания из-за увеличения числа h-ячеек — фазового объема.

Для случая диссоциации только с разрывом связи картина несколько сложнее.

Здесь мы должны рассматривать сосуществование систем: сложная многоатомная молекула ⇄ ансамбль менее сложных частиц.

По энергетическим соображениям вероятности обеих форм подчиняются e-закону. По объемному же фактору мы имеем дело опять-таки с перестройкой фазовых объемов. При этом колебательные степени свободы, бедные h-ячейками, заменяются новыми — поступательными и вращательными степенями свободы компонентов ансамбля.

Колебательные степени свободы в силу дискретности своих энергетических уровней беднее h-ячейками, беднее и энергией сравнительно с поступательными и вращательными. Поэтому при изотермичности процесса потребуется тепло.

Энергетические факторы по e-закону уменьшают вероятность диссоциации. Объемные факторы — энтропийные факторы, — предоставляя повышенное число h-ячеек ансамблю, — увеличивают вероятность диссоциации. В этом отчетливо видна «борьба» противоположностей и их единство.

Подобным способом можно истолковать и равновесие более сложных химических процессов, идущих по схеме

ансамбль I ⇄ ансамбль II.

Само собой разумеется, что это толкование применимо не только к состоянию равновесия, но и к неравновесному состоянию системы.

Куйбышевский авиационны институт

Поступила 9. III. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Киреев, Журн. физ. химии, 28, 2262, 1954.
2. В. А. Киреев, Усп. химии, 23, 921, 1954.

ОГРАНИЧЕННАЯ ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ В СИСТЕМЕ АРГОН — АММИАК

Д. С. Циклис и Ю. Н. Васильев

Исследования ряда систем, содержащих аммиак [1—3], показали, что в этих системах наблюдается явление ограниченной взаимной растворимости газов. Все эти системы принадлежат к так называемому типу «б» шестого случая фазовых равновесий, по терминологии, принятой в литературе [4].

В настоящей работе мы исследовали еще одну систему с аммиаком, систему аммиак—аргон. Опыты были проведены при температурах 70, 80, 90, 100, 115, 130 и 140° С и давлениях до 9000 кг/см² на установке, которая была уже описана [5].

Полученные данные (рис. 1 и 2) показывают, что в исследованной системе наблюдается явление ограниченной взаимной растворимости газов. Система аргон— аммиак

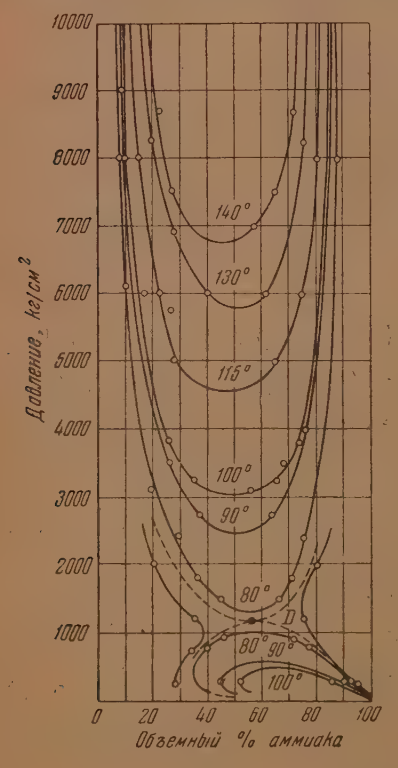


Рис. 1

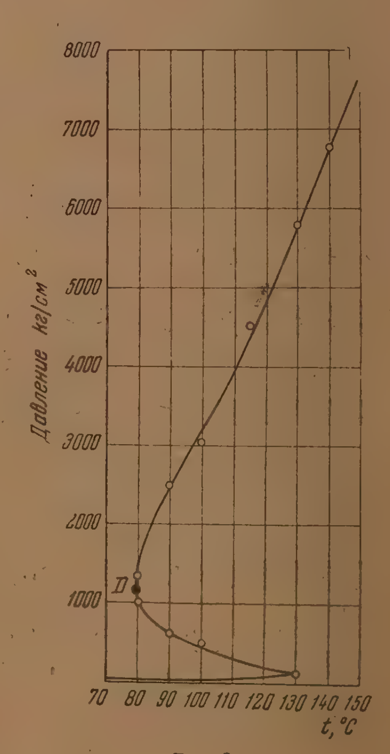


Рис. 2

также принадлежит к типу «б» шестого случая фазовых равновесий, как и исследованные ранее другие системы с аммиаком. Как это было указано ранее, центральной точкой двойной системы этого типа является двойная гомогенная точка, в которой происходит слияние критических точек равновесий газ — газ и жидкость — газ (точка D на рис. 1). С увеличением температуры уменьшаются области равновесий газ — газ и жидкость — газ. Соответственно этому давление критической точки для равновесия газ — газ возрастает, а давление критической точки для равновесия жидкость — газ падает.

«Петли» этих равновесий уже не соприкасаются друг с другом. При дальнейшем повышении температуры, «петли» равновесия жидкость — газ охватывают все меньшую область составов, пока, наконец, не превращаются в точку при критической температуре аммиака.

При понижении температуры ниже температуры двойной гомогенной точки, то-есть 79° (см., напр., рис. 2) для данной системы, также происходит размыкание петель равновесий, но при этом петли раздвигаются не параллельно оси давлений, а параллельно оси составов, образуя две ветви кривых (температура 70° на рис. 1).

Правая кривая — это кривая растворимости газа в жидкости, на которой виден максимум растворимости аргона в аммиаке. Левая кривая является кривой растворимости аммиака в аргоне. На ней имеются минимум растворимости жидкости в газе (аммиака в аргоне), точка перегиба и максимум растворимости — «выродившаяся» точка возврата в соответствии с развитыми ранее представлениями об общей картине фазовых равновесий в двойных системах типа «б» шестого случая фазовых равновесий [1]. Форма этих двух кривых является еще одним экспериментальным подтверждением правильности этих представлений.

Критическая кривая в этой системе (рис. 2) направляется от критической точки аммиака сначала в сторону низких температур, а затем, пройдя через минимум (двойная гомогенная точка D), находящийся при температуре 79° и давлении ~1200 кг/см², поворачивает в сторону более высоких температур. Такой ход кривой также характерен для систем, принадлежащих к типу «б». Дальнейшее увеличение температуры и давления не привело к обнаружению второго поворота критической кривой в сторону низких температур — поворота, наличие которого предсказано в литературе [4]. Состав критических фаз в этой системе также мало меняется с температурой и колеблется около 50%.

В исследованной системе мы наблюдали баротропное явление. Для равновесия газ — газ это явление наступает при всех температурах выше температуры двойной гомогенной точки. Для равновесия жидкость — газ мы наблюдали его при температуре 70° выше давления 250 кг/см², а при температурах 90 и 100° выше давления 300 ат. Таким образом, даже в условиях существования равновесия жидкость — газ фаза, более богатая аммиаком, т. е. жидкая фаза, легче фазы, богатой аргоном, — газовой фазы, и всплывает в последней. Это четвертый случай обнаружения баротропного явления в газах.

Интересно отметить, что из всех исследованных систем, одним из компонентов которых является аммиак, только система гелий — аммиак принадлежит не к типу «б», а к типу «а» шестого случая фазовых равновесий, как, впрочем, и все другие исследованные нами системы с гелием [6—8]. Повидимому, влияние гелия в данном случае сказывается сильнее, чем влияние аммиака, для которого характерен другой тип общей картины фазовых равновесий.

Авторы выражают благодарность И. Р. Кричевскому за советы при проведении данной работы.

Поступило
22. I. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Р. Кричевский и П. Е. Большаков, Журн. физ. химии, 15, 184, 1941; И. Р. Кричевский и Д. С. Циклис, Журн. физ. химии, 17, 126, 1943.
2. Д. С. Циклис, ДАН, 76, 97, 1951.
3. Д. С. Циклис, Журн. физ. химии, 21, 349, 1947.
4. И. Д. Ван-дер-Ваальс и Ф. Констамм, Курс термостатики, М., ОНТИ, 1936.
5. И. Р. Кричевский и Д. С. Циклис, Журн. физ. химии, 17, 115, 1943.
6. Д. С. Циклис, ДАН, 86, 1159, 1952.
7. Д. С. Циклис, ДАН, 91, 1361, 1953.
8. Д. С. Циклис, ДАН, 101, 129, 1955.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ВНЕДРЕННЫХ АТОМОВ НА РАСПАД СПЛАВОВ

М. А. Кривоглаз и А. А. Смирнов

Как известно, явление распада играет существенную роль при протекании ряда процессов, определяющих многие важные в практическом отношении свойства сплавов. Для бинарных сплавов этот вопрос был теоретически рассмотрен в ряде работ [1—4]. Между тем опыт показывает, что даже небольшое количество примеси третьего элемента может значительно изменить картину распада бинарных сплавов. В связи с этим следует теоретически исследовать этот вопрос что и составляет цель настоящей работы.

Исследуем влияние атомов третьего элемента C, внедренных в октаэдрические пары гранецентрированной кубической решетки, на процесс распада сплава A с B типа замещения.

Ограничимся случаем, когда обе фазы, получающиеся после распада, имеют геометрически такую же кристаллическую решетку, как исходный сплав, причем концентрации атомов C в этих фазах будем считать малыми. Для расчетов воспользуемся упрощенной моделью сплава, в которой учитывается взаимодействие лишь ближайших соседних атомов A, B и C. Не учитывается корреляция между заполнением узлов атомами A и B. При рассмотрении внедренных атомов C принимаются во внимание все возможные конфигурации окружающих атомов A и B.

Введем следующие обозначения для энергий взаимодействия соседних атомов A, B и C в сплаве:

$$\left.\begin{aligned} &v_{\mathrm{AA}}\left(\frac{a_0}{\sqrt{2}}\right) = -\mathrm{A}; \quad v_{\mathrm{BB}}\left(\frac{a_0}{\sqrt{2}}\right) = -\mathrm{B}; \quad v_{\mathrm{AB}}\left(\frac{a_0}{\sqrt{2}}\right) = -L; \\ &v_{\mathrm{AC}}\left(\frac{a_0}{2}\right) = -\alpha; \quad v_{\mathrm{BC}}\left(\frac{a_0}{2}\right) = -\beta, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

где a_0 — постоянная решетки. Тогда в рамках принятой модели конфигурационная часть энергии сплава, состоящего из двух фаз, запишется в виде:

$$E = -\sum_{j=1}^{2}\left\{\frac{6}{\mathfrak{N}_j}\left(N_{\mathrm{A}}^{(j)2}\mathrm{A} + 2N_{\mathrm{A}}^{(j)}N_{\mathrm{B}}^{(j)}L + N_{\mathrm{B}}^{(j)2}\mathrm{B}\right) + \sum_{i=0}^{6}\left[i\alpha + (6-i)\beta\right] n_{\mathrm{C}i}^{(j)}\right\}. \tag{2}$$

Здесь j обозначает номер фазы ($j = 1, 2$), $N_{\mathrm{A}}^{(j)}$ и $N_{\mathrm{B}}^{(j)}$ — числа атомов A и B в j-ой фазе, $\mathfrak{N}_j = N_{\mathrm{A}}^{(j)} + N_{\mathrm{B}}^{(j)}$ — общее число узлов в j-ой фазе, $n_{\mathrm{C}i}^{(j)}$ — числа атомов C в междоузлиях j-ой фазы, окруженных i атомами A и $6 - i$ атомами B ($i = 0, 1, 2, \ldots, 6$). В формуле (2) вследствие малости концентраций атомов C не учтено наличие пар соседних атомов C.

Число различимых перестановок атомов A и B по узлам и атомов C по междоузлиям при заданных $N_{\mathrm{A}}^{(j)}$, $N_{\mathrm{B}}^{(j)}$ и всех $n_{\mathrm{C}i}^{(j)}$ может быть записано в виде

$$W = \prod_{j=1}^{2}\left[\frac{\mathfrak{N}_j!}{N_{\mathrm{A}}^{(j)}!\,N_{\mathrm{B}}^{(j)}!}\prod_{i=0}^{6}\frac{(\mathfrak{N}_j w_i^{(j)})!}{n_{\mathrm{C}i}^{(j)}!\,(\mathfrak{N}_j w_i^{(j)} - n_{\mathrm{C}i}^{(j)})!}\right]. \tag{3}$$

Здесь учтено, что для данной структуры число междоузлий равно числу узлов. Вероятность $w_i^{(j)}$ осуществления i-ой конфигурации (i атомов A и $6 - i$ атомов B) вокруг данного междоузлия в j-ой фазе равна

$$w_i^{(j)} = \frac{6!}{i!\,(6-i)!}\,x_j^i\,(1-x_j)^{6-i}, \tag{4}$$

где

$$x_j = \frac{N_{\mathrm{A}}^{(j)}}{\mathfrak{N}_j}, \quad 1 - x_j = \frac{N_{\mathrm{B}}^{(j)}}{\mathfrak{N}_j}. \tag{5}$$

Свободная энергия системы $\psi = E - kT \ln W$, может быть определена при помощи формул (2)—(5) как функция $N_{\text{A}}^{(j)}$, $N_{\text{B}}^{(j)}$ и $n_{\text{C}i}^{(j)}$. Эти величины связаны условиями

$$\left.\begin{aligned} N_{\text{A}}^1 + N_{\text{A}}^2 &= N_{\text{A}}, \\ N_{\text{B}}^1 + N_{\text{B}}^2 &= N_{\text{B}}, \\ \sum_{i=0}^{6} (n_{\text{C}i}^1 + n_{\text{C}i}^2) &= N_{\text{C}}, \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

где N_{A}, N_{B} и N_{C} — общее число атомов A, B и C в системе. Определяя минимум свободной энергии ψ как функцию N_{A}^1, N_{A}^2, N_{B}^1, N_{B}^2, $n_{\text{C}i}^1$ и $n_{\text{C}i}^2$ и учитывая условия связи (6) по методу множителей Лагранжа, получаем систему уравнений для определения 21 величины x_1, x_2, $n_{\text{C}i}^1$, $n_{\text{C}i}^2$, $\mathfrak{N}_1$, $\mathfrak{N}_2$, λ_1, λ_2, λ_3 при заданных N_{A}, N_{B}, N_{C} и T, где λ_1, λ_2 и λ_3 — множители Лагранжа.

Выясним, как влияет примесь атомов C на кривую распада сплава. Полученные уравнения были решены методом последовательных приближений, причем в нулевом приближении число атомов C в сплаве N_{C} полагалось равным нулю и учитывалось в первом приближении как малый параметр.

В нулевом приближении, отбрасывая малые величины $n_{\text{C}i}^{(j)}$ и обозначая решения уравнений через x_1^0, x_2^0 (где x_1^0 и x_2^0 — относительные концентрации атомов A в 1-й и 2-й фазах для случая бинарного сплава), получим:

$$x_2^0 = 1 - x_1^0, \qquad (7)$$

$$\frac{1}{\mu} \ln \frac{1-\mu}{1+\mu} = 6 \frac{\varepsilon}{kT}, \qquad (8)$$

где

$$\begin{aligned} \mu &= 2x_1^0 - 1 = x_1^0 - x_2^0, \\ \varepsilon &= 2L - \text{A} - \text{B} \; (\varepsilon < 0). \end{aligned} \qquad (9)$$

Из (7) следует, что кривая распада бинарного сплава в переменных T, x_1^0 симметрична относительно прямой $x_1^0 = \frac{1}{2}$. Уравнение кривой распада дается формулой (8) *.

Перейдем к рассмотрению кривой распада в первом приближении. Выясним, как изменится температура распада, соответствующая выбранному составу 1-й фазы $x_1 = x_1^0$. При этом состав x_2 2-й фазы будет, вообще говоря, не равным x_2^0. Мы положим $x_2 = x_2^0 + \Delta x_2$ и $T = T_0 + \Delta T$, где T_0 определяется из уравнения (8) кривой распада бинарного сплава при выбранном значении x_1^0. (В (8) можно было бы подставить T_0 вместо T.) Сохраняя лишь члены первого порядка малости относительно N_{C}, $n_{\text{C}i}^{(j)}$, Δx_2 и ΔT, из уравнений равновесия получаем

$$\frac{\Delta T}{T_0} = 2c \frac{(1-\mu\varkappa)^6 - (1+\mu\varkappa)^5 (1 - 11\mu\varkappa)}{\ln \frac{1+\mu}{1-\mu} \left[(\mu+\sigma)(1+\mu\varkappa)^6 + (\mu-\sigma)(1-\mu\varkappa)^6\right]}, \qquad (10)$$

где введены обозначения

$$c = \frac{N_{\text{C}}}{\mathfrak{N}}, \quad \sigma = \frac{N_{\text{A}} - N_{\text{B}}}{\mathfrak{N}}, \quad \varkappa = \operatorname{th} \frac{\alpha - \beta}{2kT_0}, \qquad (11)$$

где

$$\mathfrak{N} = \mathfrak{N}_1 + \mathfrak{N}_2 = N_{\text{A}} + N_{\text{B}}.$$

Пользуясь (10) и (8), можно построить кривую зависимости температуры распада $T = T_0 + \Delta T$ от состава 1-й фазы x_1, т. е. кривую распада сплава A — B с примесью внедренных атомов C. Из уравнения (10) следует, что кривая распада такого тройного сплава уже не является симметричной. Заметим далее, что согласно (10) в рамках принятой модели сплава ΔT всегда положительно, т. е. кри-

* Уравнение (8) совпадает с результатами И. М. Лифшица [см. [2] формула (41)], если пренебречь там корреляцией в сплаве.

вая распада тройного сплава рассматриваемого типа лежит для любой примеси внедренных атомов выше кривой распада соответствующего бинарного сплава.

Рассмотрим участок кривой распада вблизи точки стехиометрического состава $x_1 = \frac{1}{2}$, в котором $|\mu| \ll 1$, а следовательно, и $|\sigma| \ll 1$. Разлагая правую часть (10) по степеням μ и σ и ограничиваясь членами с их первыми степенями, получим

$$\frac{\Delta T}{T_0} = 30\, c\varkappa^2 \left(1 + \frac{4}{3}\mu\varkappa - 6\,\sigma\varkappa\right). \tag{12}$$

В частности, при $\mu = 0$

$$\frac{\Delta T}{T_0} = 30\, c\varkappa^2, \tag{13}$$

Отсюда видно, что даже небольшие количества примеси внедренных атомов могут значительно изменить температуру распада. Например, при $c = 0{,}01$ и $\varkappa = \frac{1}{2}$ из (13) получаем $\frac{\Delta T}{T_0} = 0{,}075$, т. е. ΔT может быть $\sim 100^\circ$ при наблюдаемых на опыте температурах распада.

Выясним, как сместится из-за появившейся несимметрии кривой распада ее максимум при добавлении атомов С. Для этого, пользуясь (11) и (8), находим $T = T_0 + \Delta T$ при малых μ (ограничиваясь квадратичными относительно μ членами) в виде

$$T = -3\frac{\varepsilon}{k} + \frac{\varepsilon}{k}\mu^2 - 90\frac{\varepsilon}{k}c\varkappa^2\left(1 + \frac{4}{3}\mu\varkappa - 6\sigma\varkappa - \frac{\mu^2}{3}\right), \tag{14}$$

откуда видно, что T принимает максимальное значение при

$$\mu_{\text{макс}} = 60\, c\varkappa^3, \text{ т. е. } x_{1\,\text{макс}} = \frac{1}{2} + 30\, c\varkappa^3. \tag{15}$$

Из формулы (15) следует, что знак $\mu_{\text{макс}}$ совпадает со знаком $\alpha - \beta$. Это значит, что если атомы С имеют меньшую энергию взаимодействия с атомами А, чем с атомами В, то при добавлении атомов С максимум смещается в сторону больших значений x_1, и наоборот. Из (15) следует также, что малые количества примеси внедренных атомов могут вызвать значительное смещение положения максимума. Так, например, если $c = 0{,}01$, $\varkappa = \frac{3}{4}$, то $x_{1\,\text{макс}} \cong 0{,}63$.

Рассмотрим далее отношение количеств фаз $\mathfrak{N}_1 / \mathfrak{N}_2$, выпадающих после распада сплава при данной температуре T. Из (6) получаем

$$\frac{\mathfrak{N}_1}{\mathfrak{N}_2} = \frac{x_2 - \frac{N_A}{\mathfrak{N}}}{\frac{N_A}{\mathfrak{N}} - x_1}. \tag{16}$$

Таким образом, для рассматриваемых здесь тройных сплавов так же, как и для бинарных, выполняется «правило рычага».

Найдем теперь отношение чисел N_{C_1} и N_{C_2} атомов С в 1-й и 2-й фазах. Нетрудно показать, что

$$\frac{N_{C_1}}{N_{C_2}} = \frac{\mu + \sigma}{\mu - \sigma}\left(\frac{1 + \mu\varkappa}{1 - \mu\varkappa}\right)^6. \tag{17}$$

Если, например, $\mu\varkappa = \frac{1}{4}$ и $\sigma = 0$, то $\frac{N_{C_1}}{N_{C_2}} \cong 21$, и атомы С могут резко неравномерно распределиться между фазами.

Академия наук УССР
Институт металлофизики
Киев

Поступило
21.1.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Becker, Ann. d. Phys., 32, 128, 1938; Proc. phys. Soc., 52, 71, 1940.
2. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, 9, 481, 1939.
3. Б. Я. Пинес, ЖЭТФ, 13, 411, 1943; Журн. физ. химии, 23, 625, 1949.
4. В. И. Данилов и Д. С. Каменецкая, Журн. физ. химии, 22, 69, 1948.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в «Журнал физической химии», должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Статьи должны быть изложены в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения, и тщательно отредактированы в рукописи.

2. Статьи, излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, должны обязательно иметь направление учреждения.

В конце статьи автором должно быть указано название научного учреждения, в котором произведена работа.

3. Статья обязательно должна быть подписана автором, причем инициалы и фамилия автора должны быть четко повторены на машинке.

К статье должны быть приложены адрес автора, место его работы, № телефонов для переговоров.

4. Статьи присылаются в редакцию в двух экземплярах, четко переписанные на машинке без помарок и вставок на одной стороне листа через два интервала с оставлением с левой стороны листа поля в 4 см. Страницы рукописи должны быть пронумерованы по порядку, без литерных наращений (т. е. 7, 8, 9 и т. д., а не 7, 7а, 8, 9, 9а, 9б и т. д.).

5. Формулы и буквенные обозначения величин должны быть вписаны четко и ясно от руки. Особенное внимание следует обращать на тщательное изображение индексов и показателей степеней.

Показатели и другие надстрочные значки отмечаются скобкой ⌣, а подстрочные — скобкой ⌢.

Необходимо делать ясное различие между заглавными и строчными буквами, для чего заглавные буквы подчеркивать снизу двумя черточками (например, O), а строчные двумя черточками сверху (например o), [0 (нуль) оставлять без подчеркивания].

Это особенно относится к таким буквам, как c и C, k и K, p и P, u и U, s и S, z и Z, v и V, w и W.

Греческие буквы нужно обводить красным карандашом.

6. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или на кальке тушью. Подписи и обозначения на рисунках должны быть сделаны карандашом. В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены фамилия автора, заглавие статьи и страница, к которой относится рисунок. Подписи к рисункам и фотографиям должны быть собраны на отдельном листе, прилагаемом к рукописи.

7. Следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статьи.

8. Места, предназначенные к набору петитом, должны быть отмечены вертикальной чертой на полях.

9. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце статьи в виде списка и заключать инициалы и фамилию автора в подлиннике, название журнала, том (подчеркнуть снизу), страницу и год, а для книг: инициалы и фамилию автора, точное название книги, наименование издательства, место и год издания.

В тексте ссылки на литературу обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Категорически не допускаются ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций).

Иностранные фамилии и термины даются в тексте в русской транскрипции, а в перечне литературы — в оригинальной транскрипции.

10. Не следует употреблять сокращенных слов, кроме общепринятых (т. е., и т. п., и т. д.).

Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм — кг; грамм — г; грамм-молекула — г-мол; миллиграммолекула — мг-мол; метр — м; дециметр — дм; сантиметр — см; миллиметр — мм; литр — л; миллилитр — мл; квадратный сантиметр — см²; кубический сантиметр — см³; орто-, мета-, пара- — о-, м- и п-; нормальный — N; децинормальный — 0,1 N; молярный — M; температура кипения — т. кип.; температура плавления — т. пл.

11. Статью обязательно заканчивать формулировкой выводов. Выводы должны содержать не оглавление разделов работы, а краткое изложение ее итогов.

12. В случае представления двух или более статей одновременно необходимо указать желательный порядок их помещения.

13. Статьи, не отвечающие перечисленным требованиям, возвращаются авторам для переделки.

14. В присылаемой корректуре исправляются только типографские ошибки, никакие изменения и добавления не допускаются.

15. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцией изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию, но при возвращении статьи автору для глубокой переработки и исправления датой представления считается дата принятия редакцией к публикации.

16. Редакция высылает автору бесплатно 50 отдельных оттисков статьи.

Несоблюдение перечисленных условий задерживает печатание статей.

Непринятые рукописи авторам не возвращаются.

СОДЕРЖАНИЕ

Дискуссия

Письма в редакцию

Т-07123 Подписано к печати 27/VIII 1955 г. Печ. л. 15,8+1 вклейка. Уч.-изд. л. 17,7
Формат бумаги $70\times108^1/_{16}$. Бум. л. $5^3/_4$. Зак. 1582. Тираж 4450 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10